

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

**Příprava PVDF/jílových nanokompozitních materiálů
pro medicínské aplikace**

PVDF/clay nanocomposite materials preparation for medical
application

Autor:

Kristýna Švábová

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Karla Čech Barabaszová, Ph.D.

Ostrava 2020

Zadání bakalářské práce

Student: **Kristýna Švábová**
Studijní program: B3942 Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R001 Nanotechnologie
Téma: **Příprava PVDF/jílových nanokompozitních materiálů pro medicínské aplikace**
PVDF/clay nanocomposite materials preparation for medical application
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Cílem bakalářské práce je připravit a charakterizovat polyvinylidene fluoridové (PVDF) nanokompozitní materiály s nanoplňivy na bázi vermikulitu.

Teoretická část bakalářské práce bude řešena formou literární rešerše na téma polyvinylidene fluoridové (PVDF) nanokompozitní materiály, jejich vlastnosti a aplikační využití s ohledem na technické a biologické aplikace. Nanokompozitní materiály PVDF/jílový minerál.

V rámci experimentální části práce budou připraveny PVDF nanokompozitní materiály s ohledem na krystalizační průběh přípravy a zajištění homogenní distribuce nanopliv v objemu matrice. Připravené materiály budou charakterizovány pomocí OM, SEM, FTIR a DSC.

Seznam doporučené odborné literatury:

PATRO, T. Umasankar, Milind V. MHALGI, D.V. KHAKHAR and Ashok MISRA. Studies on poly (vinylidene fluoride)-clay nanocomposites: Effect of different clay modifiers. Polymer. 2008, Vol. 49, No. 16, p. 3486-3499. ISSN 00323861. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.05.034.

THOMAS, Eapen, C. PARVATHY, Nisha BALACHANDRAN, S. BHUVANESWARI, K.P. VIJAYALAKSHMI and Benny K. GEORGE. PVDF-ionic liquid modified clay nanocomposites: Phase changes and shish-kebab structure. Polymer. 2017, Vol. 115, p. 70-76. ISSN 00323861. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.03.026.

GUO, Ru, Hang LUO, Weiwei LIU, Xuefan ZHOU, Lin TANG, Kechao ZHOU and Dou ZHANG. High energy density in PVDF nanocomposites using an optimized nanowire array. Physical Chemistry Chemical Physics. 2018, Vol. 20, No. 26, p. 18031-18037. ISSN 1463-9076. DOI: 10.1039/C8CP02958J.

PENG, Qing-Yi, Pei-Hong CONG, Xu-Jun LIU, Tian-Xi LIU, Shu HUANG and Tong-Sheng LI. The preparation of PVDF/clay nanocomposites and the investigation of their tribological properties. Wear. 2009, Vol. 266, No. 7-8, p. 713-720. ISSN 00431648. DOI: 10.1016/j.wear.2008.08.010.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Karla Čech Barabaszová, Ph.D.**

Datum zadání: 02.12.2019

Datum odevzdání: 08.05.2020

prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry

Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.
prorektorka pro studium

Zásady pro vypracování bakalářské práce

I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání bakalářské práce:

- | | |
|--|--|
| 1. Titulní list | 6. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |
| 2. Originál zadání BP | 7. Obsah BP |
| 3. Zásady pro vypracování BP | 8. Textová část BP |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Seznam použité literatury |
| 5. Prohlášení zástupce spolupracující právnické nebo fyzické osoby | 10. Přílohy |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“ následují za originálem zadání BP.

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP.

ad 5) V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právnickými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 6) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 7) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 8) Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP bude zpracována v rozsahu min. 35 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 10).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 9) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 10) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahore: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení BP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty bakalářského studijního programu Nanotechnologie Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2019/2020.

Ostrava 25. 11. 2019

Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.
prorektorka pro studium
VŠB-TU Ostrava

Místopřísežné prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a uvedla všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne: 5. 6. 2020

Podpis:.....

Prohlášení o využití výsledků práce

Prohlašuji, že:

- jsem byla seznámena, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB – TUO“ má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB – TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO v případě zájmy z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne: ...5. 6. 2020...

Kristýna Švábová
jméno a příjmení studenta

Janovská 1052, Ostrava – Polanka n/O, 725 25
adresa trvalého pobytu studenta

Poděkování

Ráda bych poděkovala Ing. Karle Čech Barabaszové, Ph.D. za odborné vedení mé bakalářské práce, za cenné rady a vstřícnost při konzultacích.

Také bych touto cestou chtěla poděkovat mé rodině a přátelům za jejich podporu během vypracování práce.

Abstrakt

Cílem bakalářské práce je připravit a strukturně charakterizovat nanokompozitní materiál PVDF/vermikulit ve formě tenkých filmů. Práce sleduje různé podmínky a přítomnost chemických prekurzorů na přípravu nedefektních a strukturně homogenních polymerních filmů. Je rovněž sledován vliv přítomnosti jílového minerálu – vermikulitu. Připravené PVDF tenké filmy jsou charakterizovány pomocí optické mikroskopie (OM), skenovací elektronové mikroskopie (SEM), rtg. difrakční analýzy (RTG) a diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Byl měřen úhel smáčivosti a tloušťka PVDF filmů.

Klíčová slova

PVDF, tenké nanokompozitní filmy, vermikulit, strukturní vlastnosti

Abstract

The aim of the bachelor thesis is prepare and structurally characterize nanocomposite material PVDF/vermiculite in the forme of thin films. The work monitors various conditions and the presence of chemical precursors for the preparation of non-defective and structurally homogenous polymer films. It is also been watched the effect of presence of the clay material – vermiculite. Prepared PVDF thin films are characterized by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XD) and differential scanning calorimetry (DSC). The wettability angle and thickness of PVDF films were measured.

Keywords

PVDF, thin nanocomposite films, vermiculite, structural properties

Obsah

1	ÚVOD.....	12
2	TEORETICKÁ ČÁST	13
2.1	Polyvinyliden fluorid (PVDF).....	13
2.1.1	Fázové přeměny	15
2.1.2	Vlastnosti a aplikace PVDF	18
2.1.3	Aplikace PVDF	19
2.2	PVDF / jílové nanokompozitní materiály	21
2.2.1	Vlastnosti nanokompozitů PVDF/jílový minerál	22
2.2.2	Aplikace nanokompozitů PVDF/jílový minerál	23
2.3	Vermikulit	24
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
3.1	Příprava PVDF nanokompozitního materiálu	26
3.2	Měření tloušťky filmů	29
3.3	Optická mikroskopie	30
3.4	Rentgenová difrakční analýza	34
3.5	Skenovací elektronová mikroskopie	38
3.6	Měření úhlu smáčivosti	41
3.7	Diferenciální skenovací kalorimetrie	43
4	ZÁVĚR	48
5	LITERATURA	50

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

Ac	aceton
DMF	N,N – dimethylfluorid
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
IR	infračervená spektroskopie
MMT	montmorillonit
OM	optický mikroskop
PVDF	polyvinyliden fluorid
RTG	rentgenová difrakční analýza
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
VBj	tryskově mletý Mg-vermikulit

1 ÚVOD

Polyvinyliden fluorid (PVDF) je semikrystalický termoplast, který je v současnosti jedním z nejžádanějších polymerních materiálů pro svou chemickou inertnost, mechanickou tuhost a relativně technologicky snadné zpracování.

Nejvíce progresivní, a hlavně žádaná je aplikace PVDF v medicíně, ve specifických oblastech lidského těla, kde nelze používat jiné materiály/nanomateriály kovového charakteru. V současnosti díky elektrickým vlastnostem a jeho kompatibilitě k živé tkáni se vyvíjí nanogenerátory a srdeční „záplaty“, které by do budoucna mohly velmi přispět zejména v kardiologii. Avšak jeho využití není pouze v tomto oboru, ale mnoha dalších, jako například v elektrotechnice, membránovém průmyslu nebo při výrobě baterií.

Polymery modifikované vrstevnatými silikáty jsou velice populární pro jejich lehké zacházení, snadnou modifikaci vlastností, a hlavně nízkou cenu, která je dnes hlavní hledisko pro průmyslovou výrobu. U nanokompozitních materiálů je následně nejvýhodnější jejich výroba přesně pro danou aplikaci, která je zapotřebí.

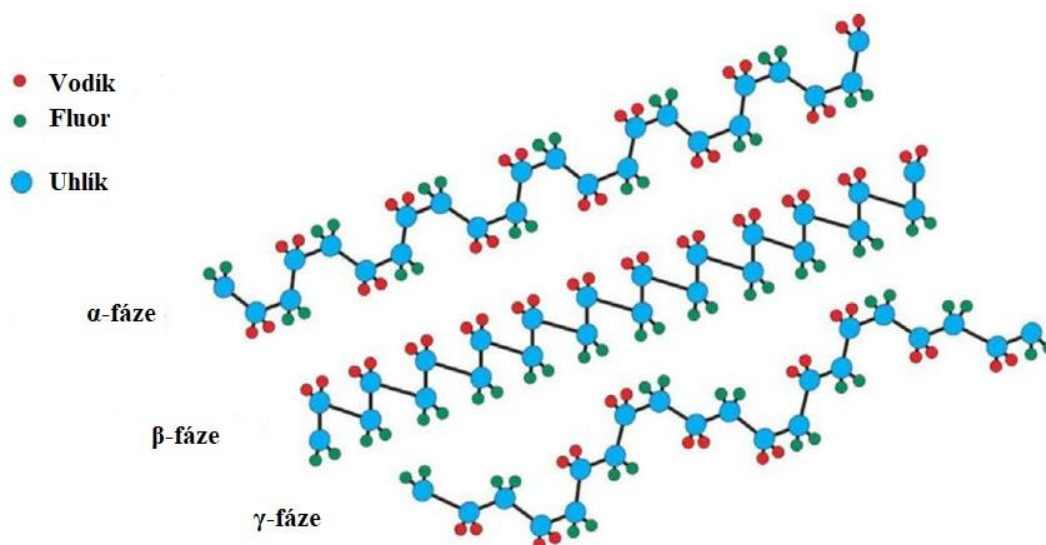
Bakalářská práce je zejména zaměřena na zpracování a ustanovení reakčních podmínek pro nanokompozitní materiál PVDF/vermikulit ve formě tenkých filmů. První část se zaměřuje na samotné rozpuštění polymeru PVDF tak, aby byl film nedefektní a strukturně homogenní. V druhé části je pozornost věnována modifikaci polymerního materiálu pomocí jílového minerálu – vermikulitu, kdy hlavní experimentální částí práce je charakterizace nanokompozitu PVDF/vermikulit a sledování interakcí mezi maticí a jílovým plnivem.

2 TEORETICKÁ ČÁST

V rámci teoretické části bude pozornost věnována shromáždění základních charakteristik, vlastností a aplikačních využití polymerních materiálů na bázi polyvinyliden fluoridu (PVDF).

2.1 Polyvinyliden fluorid (PVDF)

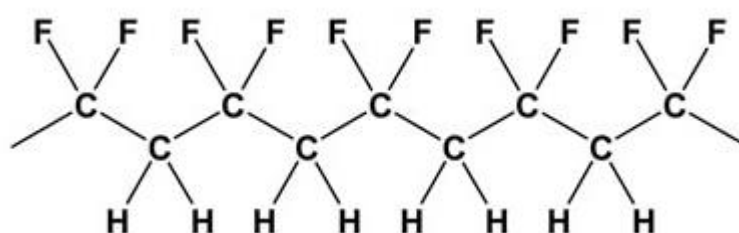
Polyvinyliden fluorid je polykrystalický termoplastický polymer, který se vyskytuje ve čtyřech polymorfech α , β , γ a δ . Polymer se skládá z opakovaných molekul ($\text{CH}_2\text{--CF}_2$) v dlouhém řetězci, který obsahuje 59,4 hm. % fluoru a 3 hm. % vodíku. Vazby v polymeru C – F jsou polární. Tento polymer má dobré fyzikální a elektrické vlastnosti, a proto je výhodný pro mnoho různých aplikací. Mezi další výhody tohoto materiálu jsou například dobré dielektrické vlastnosti (schopnost se polarizovat v elektrickém poli, tento jev se používá pro hromadění elektrické energie), vysoká mechanická pevnost a pružnost, dále tepelná a chemická stabilita. [1, 2]



Obr. 1: Schéma uspořádání molekulových řetězců α , β a γ -fází PVDF [3].

Tabulka 1: Polymorfy PVDF a jejich charakteristiky [2].

Forma	I	II	III	IV
Fáze	α – fáze	β – fáze	γ – fáze	δ – fáze
Konfigurace	Trans – gauche – trans – gauche (TGTG)	All – trans (zigzag)	(T ₃ GT ₃ G)	Trans – gauche – trans – gauche (TGTG)
Uspořádání molekulárních řetězců	Nerovnoběžné uspořádání obou řetězců	Všechny řetězce jsou orientovány rovnoběžně k b - osami	Rovnoběžné uspořádání molekulárních řetězců	Rotace každého druhého řetězce, všechny zarovnané
Symetrie molekul	Centrálně symetrická	Centrálně nesymetrická	Centrálně nesymetrická	Centrálně nesymetrická
Dipól moment	1	2	-	1
Polarita molekuly	Nepolární	Polární	Polární	Polární



Obr. 2: Molekulový vzorec polyvinyliden fluoridu PVDF [1].

Fyzikální a elektrické vlastnosti PVDF záleží na molekulových hmotnostech, distribucích molekulových hmotností, struktuře, krystalické formě a zda jsou v molekulovém řetězci vady. [1]

2.1.1 Fázové přeměny

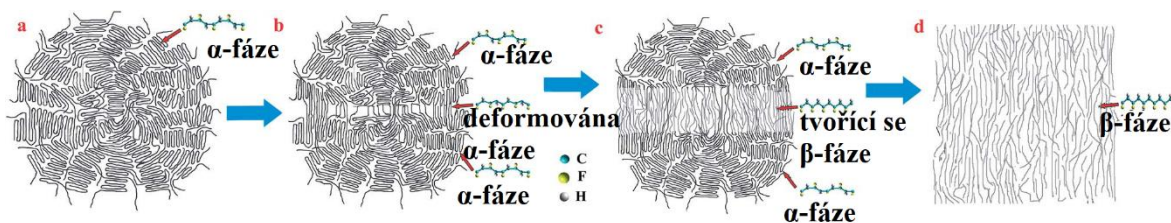
Primární fází je α – fáze, která je tepelně stabilní za pokojové teploty a tlaku. Lze ji připravit roztavením granulí PVDF, kdy je následně směs vylita jako tenké vrstvy a sušena (kdy izotermicky krystalizuje). S rostoucí teplotou se poměr α – fáze v tavenině zvyšuje. α – fáze se nepoužívá proto, že dvojité momenty krystalu jsou orientovány v opačných směrech, což vede k nulové čisté polarizaci, což je nežádoucí jev pro většinové aplikace polymeru. [2, 4, 5]

Aby u PVDF bylo dosaženo, co nejlepších elektrických, piezoelektrických a pyroelektrických vlastností, je žádoucí přítomnost β – fáze, to znamená při nejvyšším dipólovém momentu (zarovnání všech dipólů v polymeru ve stejném směru). Tato fáze je nejvíce kineticky stabilní při pokojové teplotě a tlaku. [2, 6]

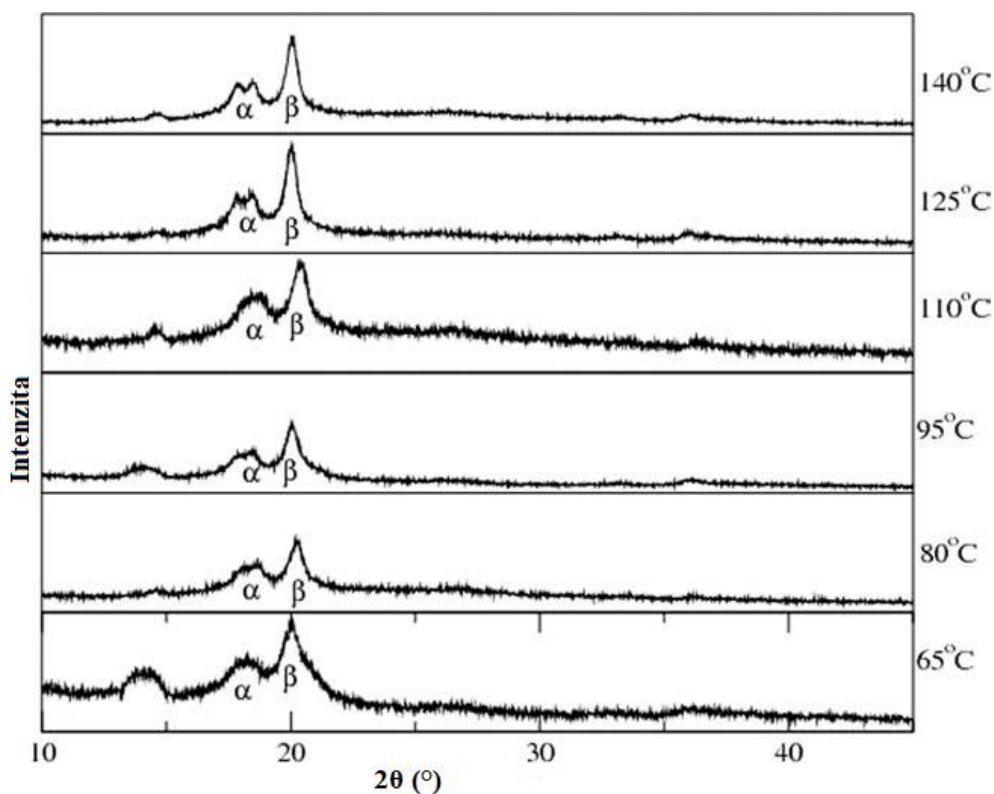
Nejčastěji se transformace z α – fáze na β – fázi provádí pomocí mechanické deformace. Granule PVDF se roztaví a slisují pomocí vysokého tlaku (350 MPa) na tenké filmy, které jsou následně ochlazeny na pokojovou teplotu. Poté se při různě vysokých teplotách a rychlostech jednoosého nebo dvouosého tažení roztáhnou a polohují na požadovanou velikost. [5, 7, 8]

Další metodou vyvolání β – fáze je přidání nanočástic do taveniny nebo roztoku, ve kterém se vyskytuje PVDF nanokompozit. Fyzikální vlastnosti polykrystalických polymerů jsou závislé na jejich zpracování. Po přidání nanočástic se jeho krystalická struktura výrazně změní. [1]

Závislost teploty na vývinu β – fáze je opačný jako u α – fáze. Poměr β – fáze v tavenině se zvětšuje právě s nižší teplotou, a to okolo 65 °C. Naopak u poměru roztažení filmu se žádaná β – fáze vyskytuje ve větším poměru a také se zvyšuje krystalinita materiálu. Na Obr. 4 jsou uvedeny difrakční záznamy tepelné historie PVDF filmů, ze kterých je patrné, že u nižších teplot přípravy dochází k úplnému vymizení α – fáze a materiál je tvořen pouze β – fází. [5, 7, 8]



Obr. 3: Vytvoření β – fáze z α – fáze pomocí mechanického roztahení PVDF filmu [5].



Obr. 4: Difrakční záznam 100 μm PVDF filmu roztaheném při různých teplotách [8].

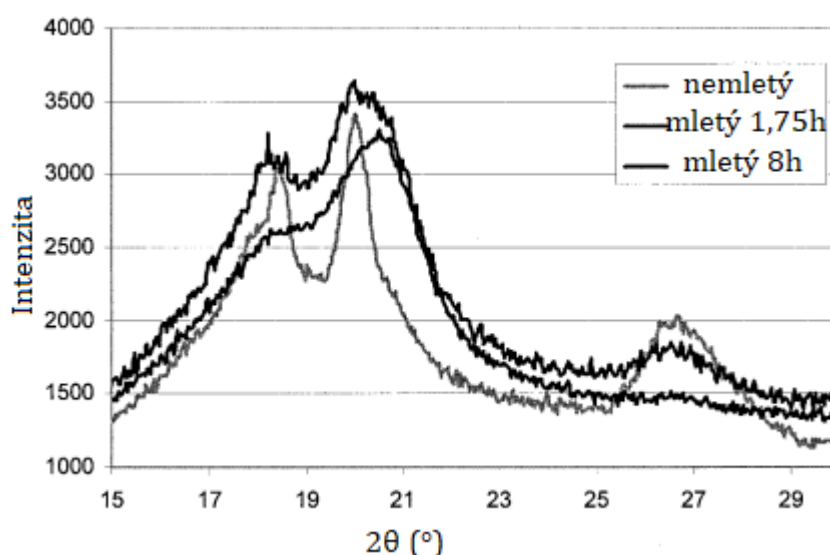
I když tato metoda není časově a instrumentálně náročná a procento úspěšnosti je vysoké, má tato metoda jednu velkou nevýhodu a to, že je zde riziko vznikajících pórů, které následně ruší žádoucí elektrické vlastnosti. [5]

Ačkoliv se mlecí techniky převážně používají pro dosažení strukturních změn u kovových či keramických prášků, je s úspěchem používáno pro zpracování některých skupin polymerů. Převážně se jedná o změny v struktuře semikrystalických polymerů. [4]

Pro změnu krystalické struktury u PVDF prášku se použilo kryogenní mechanické kulové mletí. Částice jsou během mletí po dobu několika hodin deformovány, zjemňovány a za studena opět spojeny. Ačkoli se tento proces používá převážně pro smíchání například rozdílných prášků polymerů, tak se zjistilo, že dochází ke změně jejich krystalické struktury.

K zabránění vzniku exotermního tepla při mletí PVDF prášků/částic, je ochlazování realizováno za přítomnosti kapalného dusíku. [4]

Při použití kryogenního mletí se α – fáze PVDF prášku mění na β – fázi (viz Obr. 5). U difrakčního záznamu α – fáze je charakteristická svou dvojicí píků okolo oblasti $2\theta = 18^\circ$ a 20° . Avšak u β – fáze tyto dva píky splývají do jednoho v hodnotě $2\theta = 20^\circ$. U mletí po dobu 8 hodin je sice charakteristický pík pro β – fázi výraznější, ale intenzita píku je slabší, to z toho důvodu, že ve struktuře se vykazuje méně krystalinity. Z toho se dá vyvodit, že delší doba mletí vede ke zcela amorfnímu prášku. Tomu lze předejít následným slinováním prášku při nižších teplotách (okolo 70°C) a velmi vysokých tlacích, kdy se tímto procesem zachová krystalická struktura PVDF. [4]



Obr. 5: Difrakční záznam PVDF prášku před mletím a po mletí po dobu 1,75 h a 8 h [4].

PVDF je nejčastěji syntetizováno radikálovou polymerací 1,1-difluorethylenu, kdy polymerace probíhá v suspenzi nebo emulzi při teplotě od $10 - 150^\circ\text{C}$ a tlaku od $1 - 30\text{ MPa}$. Poté se ze získaného materiálu odlévají tenké filmy nebo fólie. K přípravě kopolymeru PVDF se nejčastěji používají chlorotrifluorethylen (CTFE) nebo hexafluorpropen (HFP). [1]

PVDF a CTFE patří mezi nejvíce pružné produkty, PVDF mají vynikající vlastnosti při nízkých teplotách. Kopolymery PVDF a HFP mají vysokou flexibilitu oproti samotnému polymeru PVDF. Nejvíce se tyto kopolymery využívají pro aplikaci u vodičů, kde je vysoká flexibilita žádaná. [1, 2]



Obr. 6: Ukázka polymerace polyvinylidenfluoridu (PVDF) [1].

Pokud se vyrábí PVDF pomocí radiační polymerace a je použito polární rozpouštědlo, vznikne β – fáze. Je-li, avšak za stejného procesu rozpouštědlo použito nepochopitelné, vznikne α – fáze. [2]

2.1.2 Vlastnosti a aplikace PVDF

PVDF je nehořlavý, netaví se pod plamenem a je samozhášecí. Bod tání se pohybuje od 154 – 184 °C a pevnost v tahu je při 23 °C 36 – 56 MPa. Je vysoce odolný vůči UV záření. [1]

PVDF polymer dosahuje jednoho z nejnižších bodů tání, který odpovídá 178 °C. Obecně u termoplastů je známo, že pod vyšším tlakem jejich teplota klesá, u PVDF je tento rozdíl teplot nejvyšší (např. při 0,5 MPa je teplota 148 °C a při 1,8 MPa je teplota 113 °C). Vysoká krystalita a povrchové napětí poskytují nízké hodnoty propustnosti ve srovnání s jinými komerčními fluoropolymermi. Je velmi špatně propustný pro plyny a kapaliny, avšak i tato vlastnost je podmíněna vyskytující se fází a modifikací krystalických částí. [1]

Chemické vlastnosti jsou ovlivněny faktem, že atomy fluoru jsou záporně nabitě, a naopak atomy vodíku jsou nabitě pozitivně. To ovlivňuje výsledný dipólový moment. [6]

PVDF vykazuje chemickou inertnost vůči širšímu spektru chemikálií. Není rozpustný ve vodě, ve velkém okruhu rozpouštědel, olejích a ani kyselinách. Při vyšších teplotách může být PVDF rozpuštěn v organických chemikáliích, jako jsou například estery a aminy. Pak lze takto rozpuštěný PVDF použít jako povlak proti korozi na různých chemických a technologických zařízeních a architektonických panelech. PVDF vykazuje velkou odolnost vůči minerálním kyselinám, alifatickým a aromatickým uhlovodíkům, alkoholů a halogenovaným rozpouštědlům. [1]

V elektrotechnice je nejčastěji používána β – fáze, protože má all – trans konformaci, obsahující atomy fluoru a atomy vodíku přesně na opačných stranách, což je výsledkem čistého nenulového dipólového momentu, čímž právě vykazuje výborné elektrické vlastnosti. [1]

Piezelektrické vlastnosti nejsou primárními u polymeru, musí se nějakým způsobem vybudit. To lze dosáhnout velkou polarizací uvnitř krystalu PVDF, kdy je nutné změnit orientaci krystalu z taveniny a následně ho vystavit vysokému elektrickému poli, při zvýšené teplotě. [2]

PVDF se používá především při izolaci drátů a vodičů, díky dielektrické konstantě a faktoru rozptylu. Tyto špatné elektrické vlastnosti jsou právě výhodou pro výrobu filmů PVDF s piezelektrickým a pyroelektrickým chováním. Vyráběné filmy jsou připraveny z extrudovaných fólií z β – fáze, kdy oba povrchy filmu jsou metalizovány a následně vystaveny vysokému napětí, kdy následně se tato fólie stává trvale polarizovatelnou. Dále filmy vytvářejí napětí při roztahení nebo naopak stlačení (piezelektrický jev) nebo při zahřívání při teplotě blízké bodu tání (pyroelektrický jev). [1]

2.1.3 Aplikace PVDF

PVDF je využíváno v širokém spektru odvětví jako, energeticky náročné průmyslové odvětví, automobilový průmysl, vojenský průmysl, petrochemický průmysl, pro výrobu těsnění a obložení například proti korozi. V elektrotechnickém průmyslu se používá jako izolant pro vodiče a dráty pro vysokoteplotní vedení. V chemickém průmyslu se používá jako tepelně smrštitelný materiál. Z PVDF se vyrábí ohebné trubičky, které se využívají ve vysoce čistých vodních systémech, potrubních chemikáliích apod. [1, 2]

Piezelektrické filmy se používají jako velmi citlivé snímače, kdy tyto fólie jsou lehké, silné a pružné, proto je lze vytvarovat do tvarů, jaké jsou pro aplikaci vhodné. V pokročilejších aplikacích se jako laserový snímač používá PVDF s pyroelektrickými vlastnostmi. [2]

PVDF se velmi osvědčilo jako polymerní matrice, kdy jako plnivo bylo použito PZT (angl. lead zirconate titanate) modifikovaným oxidem titaničitým, při sbírání vysoké hustoty energie. Výsledkem je skloubení nízké hodnoty dielektrických ztrát, vysoké pevnosti vůči defektům PVDF a výborné permitivity PZT. Díky těmto vlastnostem lze vyrobit vysoce výkonné dielektrické kondenzátory pro skladování energie. [9]

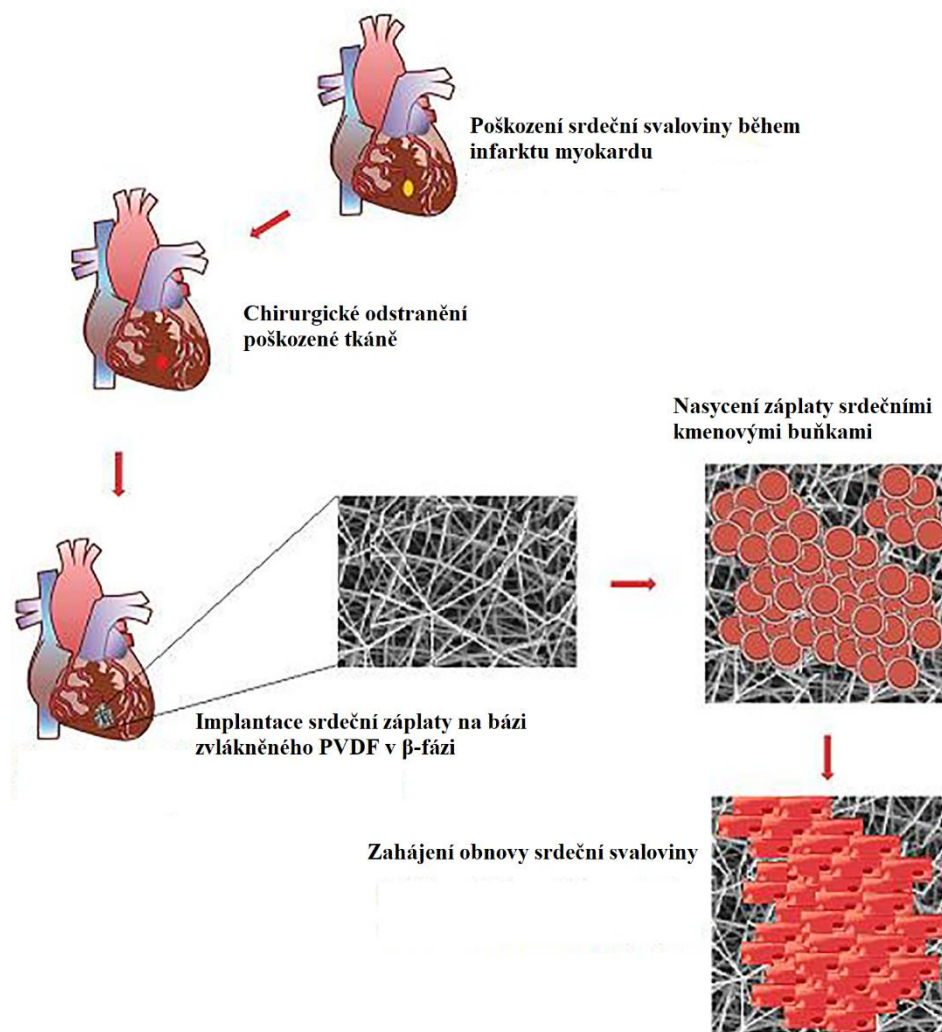
PVDF membrány lze používat jako separující složky v lithiových iontových bateriích, protože mají dobrou chemickou a tepelnou stabilitu. Používají se proto, že membrány mají dobrou mechanickou vlastnost a vhodnou velikost pórů. Je to jeden z nejvíce používaných membránových materiálů. Díky své tepelné stabilitě a odolnosti vůči chemikáliím se tak stává ideálním materiálem pro biomedicínské membrány a pro čištění odpadních vod (mikrofiltrace, ultrafiltrace a membránový bioreaktor). [1, 10]

PVDF je vhodné pro použití v biomedicíně díky své biologické kompatibilitě s živou tkání, nulové toxicitě, ale také pro své výborné mechanické vlastnosti, jako je mechanická odolnost vůči opotřebování (dlouhá životnost materiálu), strukturální i funkční stabilita, ale také elektrické vlastnosti, kdy se především využívá jeho skvělých piezoelektrických vlastností. [11]

Nejčastěji se PVDF zkoumá z hlediska svých piezoelektrických vlastností, kdy je materiál mechanicky deformován, a tím je schopen generovat elektrické napětí. Tohoto jevu se užívá například u nanogenerátorů. Ty se upevní na mechanický aparát v organismu (nejčastěji kyčelní kloub), kdy se film deformuje, a shromažďuje elektrickou energii (biomechanické shromažďování elektrické energie), která je následně využita pro napájení implantabilních zdravotnických prostředků v organismu. [12, 13]

Na podobném principu fungují flexibilní tlakové senzory, které pomocí externím podnětům, kterými jsou změny tlaku, sbírá elektrickou energii, a tak se stává samonapěťovým zařízením. [14]

Dalším přístrojem, který by mohl v následující době přispět v oboru biomedicíny je založen jak na piezoelektrickém jevu PVDF, ale také na jeho adherenci, novotvorbě a následném rozvoji kmenových buněk. Kdy se vyvíjejí záplaty, které by mohly pomoci po srdečním infarktu. Postižený myokard (srdeční svalovina) ztrácí svou vodivost a elasticitu. Předpokladem je odstranění poškozeného místa a místo něj implantace záplaty na bázi zvlákněných polymerů PVDF a polymethylmethakrylát (PMMA). Ty se nasatí kmenovými buňkami a zahájí novotvorbu myokardu. Záplata by měla shromažďovat energii díky smrštění a uvolnění srdečního svalu, a tím by měl zastupovat funkci srdce na postiženém, nefunkčním místě. [15]



Obr. 7: Ilustrace principu srdeční záplaty s využitím β – PVDF [14].

2.2 PVDF / jílové nanokompozitní materiály

Výroba nanokompozitních materiálů zejména s vrstevnatými silikáty, je v posledních letech nejčastěji sledovaným odvětvím v oblasti technologií polymerů. Aby se změnili mechanické nebo elektrické vlastnosti PVDF, tak se často přimíchávají do polymeru organicky modifikované jíly. Díky jejich velkému měrnému povrchu, velmi často s uspořádáním 1:1. V současnosti je ovšem snaha zabudování jílových minerálů se strukturou 2:1. Ty jsou typické přítomností 2 tetraedrických a jednou sítí oktaedrickou (nejčastěji fyllosilikáty). Každá vrstva má tloušťku okolo 1 nm a tloušťka vrstev je od 30 nm do několika μm .

Nejčastější metodou přípravy polymerních nanokompozitních materiálů je interkalace taveniny polymeru. Přidáním jílového minerálu se výrazně zvýší mechanické, chemické a fyzikální vlastnosti oproti čistému polymernímu materiálu. Proto, aby se

polymerní jílové nanokompozitní materiály připravily bývá využíváno 3 metod. Nejčastěji se jedná o dvoustupňový proces, kdy nejprve dojde k oddělení jílových vrstev a následné solvataci (obalení molekul molekulami rozpouštědla). [16, 17, 18, 19]

- 1) **Polymerace:** Jílový minerál, který je rozptýlen v kapalině, je smíchán s určitým roztokem nějakého monomeru, kdy vniká mezi jílové vrstvy (polymeruje či polykondenzuje). Mezi vrstvami dochází k postupnému nárůstu molekulové hmotnosti za vzniku polymerního řetězce. [20, 21]
- 2) **Míchání v tavenině:** Jedná se o nejrozšířenější metodu přípravy. Do požadované roztavené matrice se vmíchává plnivo. Výhodné je, že máme definované složky směsi, avšak nevýhodou je vysoká energetická náročnost (nízká rychlost difúze do mezivrstevného prostoru) a možnost štěpení či vzniku nových nežádoucích řetězců. [20, 21]
- 3) **Míchání v roztoku:** Používá se buď vodný nebo organický roztok polymeru, kdy silikát je suspendován. Polymer se adsorbuje na povrch silikátu a následně vysuší (odstranění rozpouštědla) za vzniku finálního nanokompozitu. Metoda je vhodná pro nepolární nebo nízkopolární polymery. Výhodou jsou nízké teploty přípravy. [20, 21]

Aplikovanou technologií přípravy PVDF/jílového nanokompozitního materiálu je míchání v tavenině, kdy vzniká α – fáze. Avšak po zamíchání modifikovaného jílu může vzniknout β – fáze, kdy se polymer interkaluje do mezivrstev daného jílu. S rostoucím hmotnostním procentem přidaného jílového materiálu, klesá krystalinita nanokompozitního materiálu, což výrazně ovlivňuje vlastnosti výsledného nanokompozitního materiálu. [6, 18]

Z určitých experimentů, kdy se zamíchávali jílové minerály do PVDF zjistili, že pro získání požadované β – fáze je zapotřebí většího hmotnostního procenta jílu, a to okolo 5 hm. %. Podstatná je pro vytvoření β – fáze modifikace jílového materiálu. Organicky modifikované jily vytváří β – fázi téměř vždy, a to bez ohledu na podíl jílového minerálu ve vytvářeném nanokompozitním materiálu. [18, 22]

2.2.1 Vlastnosti nanokompozitů PVDF/jílový minerál

Tvrdost nanokompozitu se s větším podílem vrstevnatého silikátu zvětšuje, to stejné se týká také plasticity a houževnatosti materiálu. Jen jediná výjimka je, když je v polymeru větší poměr jílového materiálu (okolo 5 hm. %), klesá tvrdost do nižších hodnot než u čistého

PVDF. Obdobných výsledků bylo dosaženo u nárazové pevnosti, kdy hodnoty přímo úměrně rostou s hmotnostním procentem, avšak u vyššího podílu už je hodnota opět nižší než u čistého PVDF. [6, 18]

Skutečnost, že se hodnoty při zkouškách v tahu či tvrdosti zlepšují a u většího hmotnostního procenta jílového minerálu klesnou, je vysvětlováno tím, že nanočástice a polymerní řetězce mají podobnou velikost, díky mobilitě nanočástic mohou pak následně působit jako síť mezi polymerními řetězci, a tak poskytují větší pevnost v dané oblasti, což zpomaluje růst trhlin, dutin nebo dalších defektů. Čím menší je obsah jílového minerálu, tím se také méně jílové nanočástice shlukují a nevytvářejí agregáty, které stojí také za příčinou defektů. Také vyšší obsah jílu v nanokompozitu vede k vyššímu obsahu krystalů, avšak s nižší krystalinitou, což přispívá k většímu opotřebení. [6, 18]

Přidáním jílového minerálu lze předejít opotřebení daného nanokompozitního materiálu. Avšak zde platí, že čím je menší hmotnostní procento přidaného jílu (okolo 1-2 hm. %), tím je povrch materiálu méně opotřeбенý, u vyšších poměrů přidání jílu při zátěžových testech vede k exfoliaci vrstev. [18]

Menší poměry jílového minerálu zabránili transformaci α – fázi na β – fázi, a tím se zvyšuje vazebná energie mezi molekulovými řetězci. Tato transformace vede k obtížnějšímu odlupování a k menšímu opotřebení. [18]

2.2.2 Aplikace nanokompozitů PVDF/jílový minerál

PVDF je jeden z nejvíce používaných membránových materiálů. Díky své tepelné stabilitě a odolnosti vůči chemikáliím se tak stává ideálním materiálem pro biomedicínské membrány a pro čištění odpadních vod (mikrofiltrace, ultrafiltrace a membránový bioreaktor). Nejnovější použití PVDF membrán je při membránové destilaci, což je tepelně poháněný neizotermický proces, při kterém mikroporézní hydrofobní membrána slouží jako polopropustná bariéra. Přes membránu prochází vodní pára za pomoci tlaku, kdy produkt je velmi čistý za pomoci spotřeby malého množství energie. Po přidání montmorillonitu (MMT) do PVDF za vzniku nanokompozitního materiálu a následného zvláknění se zjistilo, že obsahující MMT zvyšuje tepelné a povrchové vlastnosti, a dále zvyšuje hydrofóbnost. Tato metoda za pomoci membrán z PVDF je slibnou pro odsolování mořské vody, kdy vyloučení soli lze dosáhnout až v 99 %. [1, 23]

Dalším využitím spojení PVDF a MMT je pro barvivem syntetizované solární články, které pomocí barviva jsou schopny zachytit světlo a následně jej proměnit v energii. Jako matrice používá PVDF – HFP (hexafluorpropen), která je fotochemicky stabilní a má vysokou iontovou vodivost, kdy semikrystalický PVDF poskytuje mechanickou pevnost a HFP poskytuje flexibilitu. Pro zlepšení transportních materiálu, tak je za potřebí do struktury začlenit nanomateriál, kdy nejvhodnějším je vrstevnatý jíla – montmorillonit, který snižuje krystalinitu materiálu a vytvoří porézní strukturu pro snadnější transport iontů. Jako barviva se nejčastěji používají bez kovová na bázi ruthenium bipyridyl komplexu pro vyšší koeficient absorpce. [24]

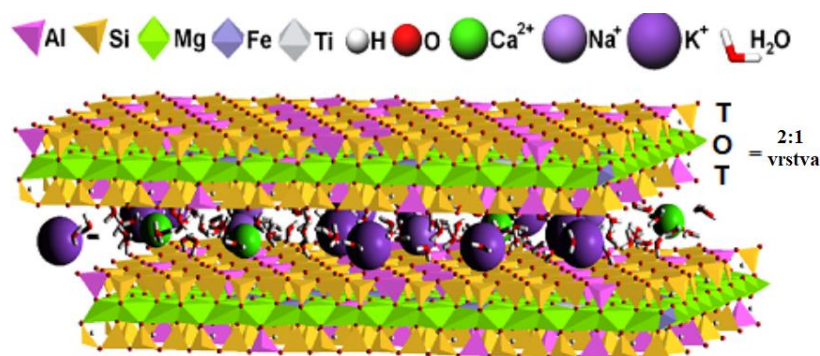
Nezanedbatelným jsou rovněž nanokompozitní materiály na bázi PVDF/laponite. Laponite je syntetický vrstevnatý křemičitan, který má strukturu 2:1 a zařazuje se do skupiny smektitů. Nejčastější využití mají v biomedicíně. Při zamíchání laponitu do struktury PVDF se ukázalo, že oproti ostatním jílům nesnižuje krystalinitu. Dále zvyšuje modul pružnosti, což je vysvětleno pomocí větší expanzí vrstev jílu a tím pádem také předchází případným deformacím materiálu. [22]

Spojení kaolinitu a PVDF vede k zvýšení modulu elasticity, avšak nevýhodou tohoto spojení je větší náchylnost k deformacím materiálu. [22]

Halloysitové nanotrubičky (HNT) v PVDF matrici primárně zpevňují strukturu nanokompozitního materiálu. Důležitým obecným faktem HNT je jejich dostupnost, a hlavně nízká cena. V PVDF matrici se dobře a rovnoměrně rozptylují. HNT zvyšují Youngův modul pružnosti (o 56 %), avšak naopak pevnost v tahu s rostoucím objemovým procentem HNT klesá, což má za následek slabá mezifázová adheze mezi matricí a plnivem. [25]

2.3 Vermikulit

Vermikulit rovněž označován jako batavite, hydrobiotite či hydroslída, je přirozeně vyskytující se jílový minerál, který se řadí do skupiny fylosilikátů s vrstevným uspořádáním 2:1. Vzniká nejčastěji zvětráváním biotitu a flogopitu a také hydrotermální přeměnou (350 °C) pyroxenitu, peridotitu a jiných podobných jílů. [26]



Obr. 8: Schéma vrstev vermikulitu [26].

Jedná se o jílový minerál, který má mnoho barevných podob, například bezbarvý, nazelenalý, šedý, bílý či žlutozelený. Dále může být sklovitý až matný. Tyto vlastnosti jsou v souladu s jejich elementárním složením. Hustota vermikulitu dosahuje $2,3 - 2,7 \text{ g/cm}^3$ a jeho tvrdost se pohybuje na Mohsově stupnici v hodnotách $1,5 - 2$. Vzhled jílu v přírodní podobě je šupinatý s lamelární strukturou. [26]

Soustava vermikulitu je jednoklonná, kdy poměry stran $a : b : c$ jsou $0,5698 : 1 : 1,6218$. Struktura je trioktahedrál ní (mají všechny 3 místa obsazeny kationty) nebo je dioktahedrál ní (zaplněny 2 místa a jedno zůstává prázdné). Ve většině přírodních vermikulitech převládá vyměnitelný mezivrstevný kationt Mg^{2+} . [26]

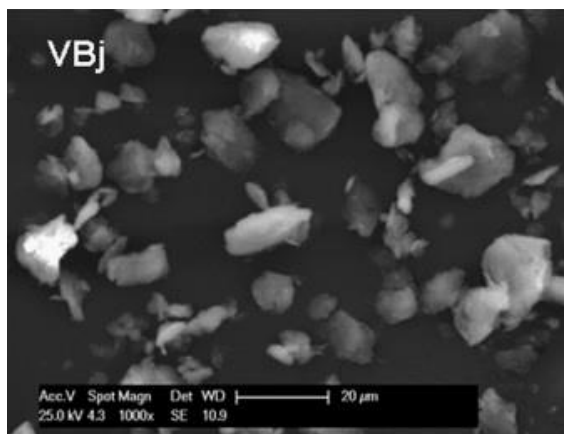
Jílový minerál vermikulit představuje v posledních letech v oblasti polymerních nanomateriálů nezanedbatelnou úlohu a je mu věnována vzrůstající pozornost. Přesto, v oblasti polymerních nanomateriálů na bázi PVDF/vermikulit nebyly doposud zaznamenány vědecké studie/publikace.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální práce byla realizována v laboratořích Centra nanotechnologií (VŠB – TU Ostrava). V následujících kapitolách jsou popsány jednotlivé experimentální postupy a charakterizační metody tak, jak po sobě následovaly.

3.1 Příprava PVDF nanokompozitního materiálu

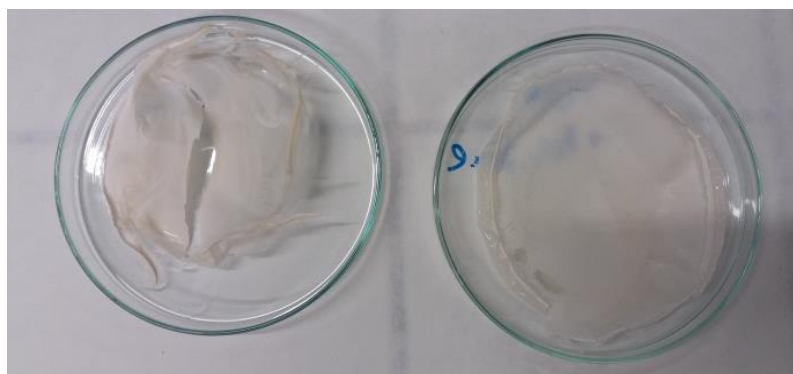
Pro přípravu PVDF nanokompozitního materiálu byly použity tyto chemikálie: polyvinyliden fluoride (fa Aldrich; $M = 71\,000\text{ g/mol}$), N, N – dimethylformamid (fa Aldrich, $M = 73,09\text{ g/mol}$), aceton (fa Aldrich, $M = 58,08\text{ g/mol}$). Na analytických vahách (Ohaus – Adventure) byl s přesností na dvě desetinná místa navážen PVDF, který byl následně rozpuštěn v Erlenmayerových baňkách pomocí rozpouštědel DMF a aceton v různých poměrech při konstantním ohřevu a míchání (míchačka s ohřevem – Heidolph MR Hei – Tec). Pro homogenizaci roztoku byla použita ultrazvuková lázeň (Elma S10 Elmasonic). Směs se následně vylila na Petriho misky a sušila v sušárně (Memmert Une 300).



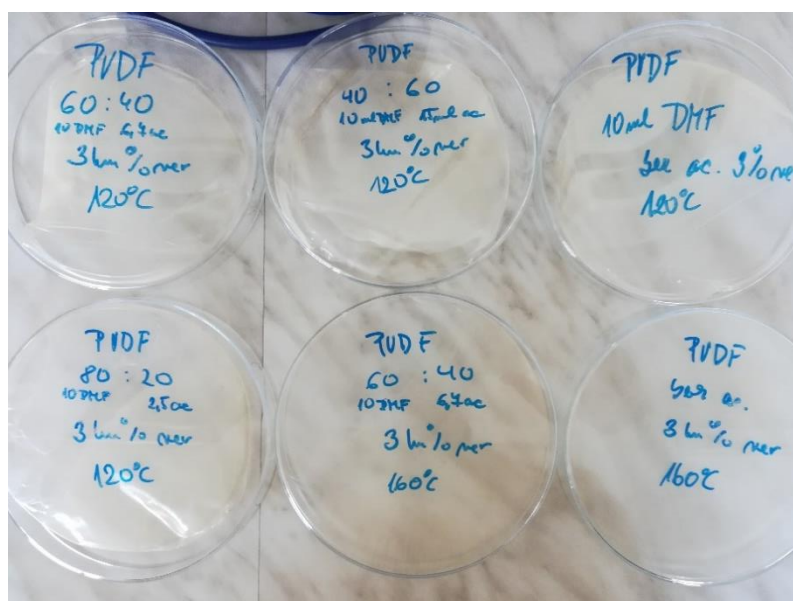
Obr. 9: SEM snímek částic Mg-vermikulitu [27].

Pro přípravu nanokompozitního materiálu PVDF/vermikulit byl použit přírodní Mg-vermikulit, původem z Brazílie, dodán firmou Grena (ČR). Vermikulit byl mletý po dobu 5 minut za pomoci tryskového mlýnu (Micronizer® Sturtevant) s optimalizovanými podmínkami tlaku (350 kPa) v mlecí korundové komoře. Průměrná velikost částí Mg-vermikulitu dosahovala $17.68\text{ }\mu\text{m}$ (d_{50} , medián). Před každým experimentem byl vermikulit sušen v sušárně při $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ přes noc za účelem odstranění povrchové vlhkosti. [27]

Celkově bylo připraveno 18 vzorků, jejichž přesné značení je uvedeno v Tabulce 2, jenž je využíváno v rámci experimentální práce. Všechny vzorky obsahují stejné množství PVDF (1 g) a stejný objem rozpouštědla DMF (10 ml). Z Tabulky 2 je patrné, že s přibývajícím procentem acetonu v roztoku se polymer rozpouští pomaleji, při pozorování pouhým okem se roztok jevil řidší. Použitím ultrazvukové lázně roztok zhoustl. U vybraných roztoků bylo měřeno pH a bylo zjištěno, že s přidavkem acetonu jsou roztoky kyslejší.



Obr. 10: Makrosnímek filmů vzorků PVDF_10DMF_40 °C a PVDF_87:13_40 °C.



Obr. 11: Makrosnímek vybraných PVDF/vermikulit filmů.

Příprava PVDF materiálu je vysoce závislá na teplotě sušení, toho si lze povšimnout na Obr. 10 a 11. První série vzorků byla sušena za nižší teploty (40 °C) a vzorky byly defektní. Okraje se zkroutily a filmy bez přidavku acetonu praskaly. Za použití vyšší teploty sušení (120 °C a 160 °C) filmy byly neporušené a bez viditelných defektů (Obr. 11). Průměr Petriho misky je 10 cm.

Tabulka 2: Podmínky přípravy experimentálních vzorků.

Značení vzorku	Ac (ml)	Poměr (DMF:Ac) (%)	Ohřev (°C)	Rozpuštění (min)	Ultrazvuk (min)	Sušení (°C)	Vermikulit VBj (hm. %)	Značení vzorku
PVDF_10DMF_40°C	-	-	70	20	-	40	-	-
PVDF_87:13_40°C	3	87:13	70	30	-	40	-	-
PVDF_10DMF_120°C	-	-	80	18	20	120	3	PVDF_10DMF_3%VBj_120°C
PVDF_60:40_120°C	6,7	60:40	80	20	20	120	3	PVDF_60:40_3%VBj_120°C
PVDF_80:20_120°C	2,5	80:20	80	15	20	120	3	PVDF_80:20_3%VBj_120°C
PVDF_40:60_120°C	15	40:60	80	22	20	120	3	PVDF_40:60_3%VBj_120°C
PVDF_10DMF_160°C	-	-	80	15	20	160	3	PVDF_10DMF_3%VBj_160°C
PVDF_60:40_160°C	6,7	60:40	80	16	20	160	3	PVDF_60:40_3%VBj_160°C
PVDF_80:20_160°C	2,5	80:20	80	14	20	160	3	PVDF_80:20_3%VBj_160°C
PVDF_40:60_160°C	15	40:60	80	18	20	160	3	PVDF_40:60_3%VBj_160°C

3.2 Měření tloušťky filmů

Pro měření tloušťky (t) filmů byl použit digitální mikrometr In Size, série 3101 s rozlišením 0,001 mm a s přesností $0\text{--}50\text{ mm} \pm 0,002\text{ mm}$. Měření se provádělo 10x na každém vzorku a následně byla vypočtena průměrná hodnota a nejistota měření. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 3.

Tabulka 3: Tloušťky (t) PVDF nanokompozitních filmů.

Vzorek	t (μm)	Vzorek	t (μm)
PVDF_10DMF_120°C	$85,2 \pm 1,6$	PVDF_10DMF_3VBj_120°C	$56,9 \pm 0,7$
PVDF_60:40_120°C	$60,6 \pm 4,3$	PVDF_60:40_3VBj_120°C	$64,2 \pm 1,8$
PVDF_40:60_120°C	$53,7 \pm 1,5$	PVDF_40:60_3VBj_120°C	$70,0 \pm 4,8$
PVDF_80:20_120°C	$55,3 \pm 3,3$	PVDF_80:20_3VBj_120°C	$56,5 \pm 4,0$
PVDF_10DMF_160°C	$44,6 \pm 1,1$	PVDF_10DMF_3VBj_160°C	$43,0 \pm 7,8$
PVDF_60:40_160°C	$53,3 \pm 0,3$	PVDF_60:40_3VBj_160°C	$50,2 \pm 0,2$
PVDF_40:60_160°C	$49,6 \pm 0,3$	PVDF_40:60_3VBj_160°C	$56,4 \pm 0,1$
PVDF_80:20_160°C	$54,2 \pm 1,1$	PVDF_80:20_3VBj_160°C	$71,0 \pm 0,2$

Podle nejistot měření (viz Tabulka 3) je zřejmé, že vzorky jsou rovnoměrné a ve všech místech měření filmu byla tloušťka stejná. Na poměrech rozpouštědel nezávisí tloušťka filmu ani jeho rovnoměrnost. Všechny filmy mají podobné rozměry, aniž by to záviselo na plnivu či jeho absenci.

3.3 Optická mikroskopie

Optická (světlená) mikroskopie (OM) je zobrazovací metoda, která slouží pro zvětšení širokého spektra materiálů, pro zobrazení struktur, které nejsou viditelné pouhým okem. K zobrazení struktury se využívá viditelná část spektra, která je v rozpětí vlnové délky 420 – 760 nm a umožňuje zvětšení až tisíc krát. Aparatura OM je rozdělená na osvětlovací (zdroj světelného záření, kondenzor a clona), mechanickou (podstavec, stojan a stolek) a optickou část (okuláry či čočky). [28]

Pro naše účely byl použit optický mikroskop značky Olympus BX51, kdy zvětšení vzorku bylo 20x, snímání bylo realizováno ve světlém poli v transmisním módu, kdy světlo prochází vzorkem (v krajním případě se odráží od vzorku) a nemění nijak jeho strukturní vlastnosti. Metoda OM byla použita pro primární povrchovou charakterizaci PVDF filmů, posouzení pórovitosti/defektů PVDF filmů, dispergace vermikulitových částic v objemu vzorků, při různých poměrech rozpouštědel a teplotách krystalizace/sušení.

PVDF filmy sušené/krystalizující při teplotě 120 °C vykazují jemnozrnnou strukturu, kdy se vzrůstajícím podílem acetátu jsou tato zrna jemnější (Obr. 12). Tato struktura je pozorovatelná rovněž u vzorku krystalizujícího při 160 °C bez použití acetátu (PVDF_10DMF_160°C, Obr. 13). S rostoucím podílem acetátu jemnozrnná struktura vymizela. Povrch PVDF filmů je hladký, tvořen velkými zrny s pórovitými okraji.

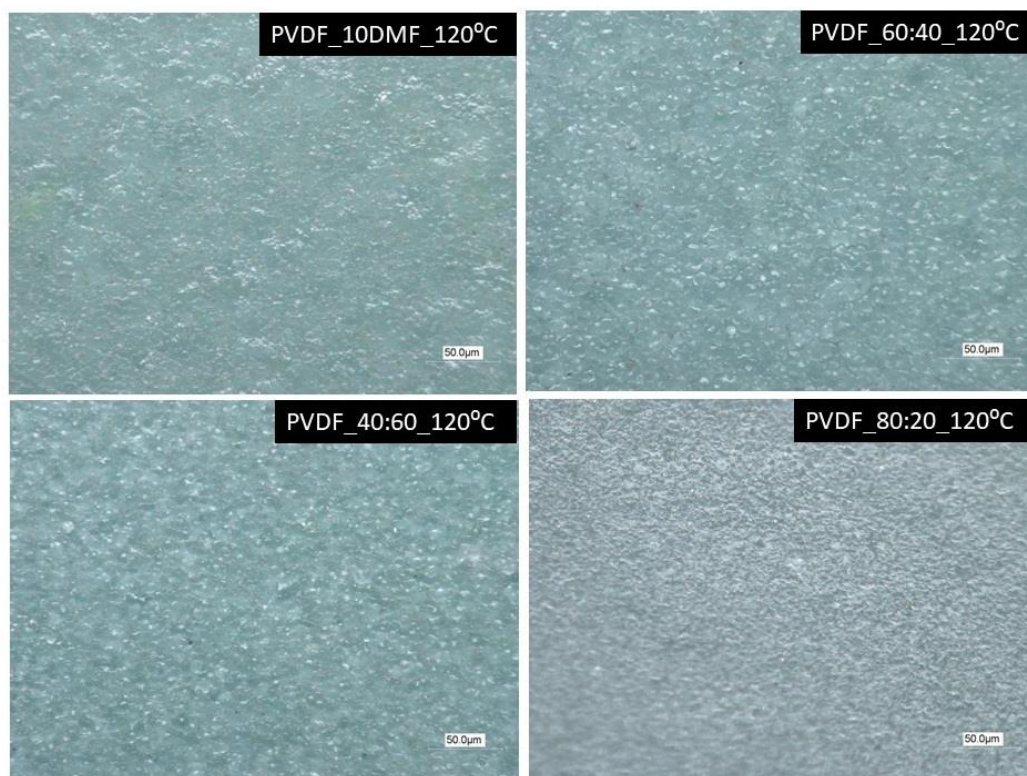
Z OM snímků je patrné, že částice vermikulitu jsou ve všech PVDF filmech v celém objemu rovnoměrně rozdispergované, čemuž pozitivně přispěla homogenizace roztoku při přípravě v ultrazvukové lázni. Například u PVDF_60:40_3%VBj_120°C (Obr. 14) se částice vermikulitu vyskytují více na povrchu filmu než v hloubce. Dále na stejném snímku je vidět, že vermikulitové částice anihilují k hranám PVDF zrn, tvoří „můstky“ pórů, které vytváří mikrodefekty ve struktuře. Vermikulitové částice původně sférického tvaru (Obr. 9) jsou rozmístěny horizontálně k povrchu PVDF filmů (majoritně u krystalizujících při teplotě 120 °C), zatímco u krystalizační teploty 160 °C vermikulitové částice vykazují velice úzký profil, což naznačuje o vertikálním usprádaní ve struktuře PVDF_60:40_160°C a PVDF_80:20_160°C (Obr. 15).

Tabulka 4: Velikosti částic rozptýlených v nanokompozitních filmech PVDF/vermikulit.

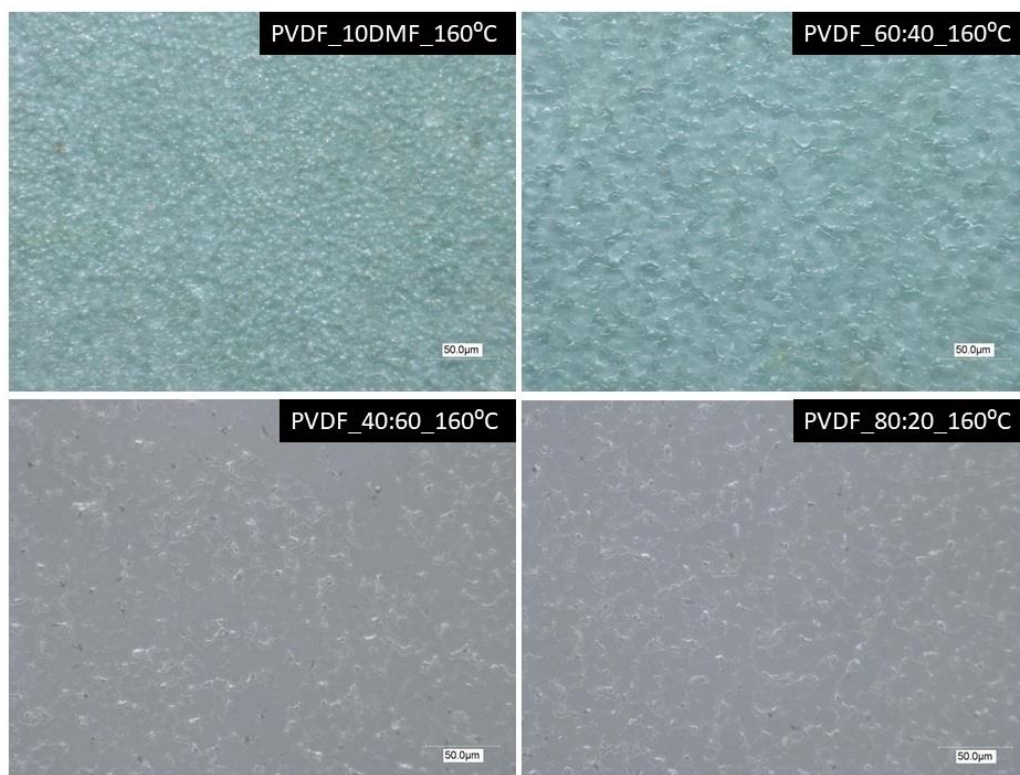
Vzorek	<10 μm	10 μm -15 μm	15 μm -20 μm	>20 μm
PVDF_10DMF_3%VBj_120°C	8,12	11,64	16,90	-
PVDF_60:40_3%VBj_120°C	8,44	11,17	17,10	-
PVDF_40:60_3%VBj_120°C	8,42	11,61	16,51	23,15
PVDF_80:20_3%VBj_120°C	8,34	11,83	15,60	26,45
PVDF_10DMF_3%VBj_160°C	8,14	11,32	17,20	22,50
PVDF_60:40_3%VBj_160°C	7,77	12,59	18,27	-
PVDF_40:60_3%VBj_160°C	6,89	12,52	17,08	26,30
PVDF_80:20_3%VBj_160°C	6,66	11,51	17,25	22,60

Přes výše popsané strukturní změny, byla pozornost zaměřena na aglomeraci vermikulitových částic v PVDF matrici. V Tabulce 4 jsou uvedeny průměrné velikosti vermikulitových částic a jejich aglomerátů.

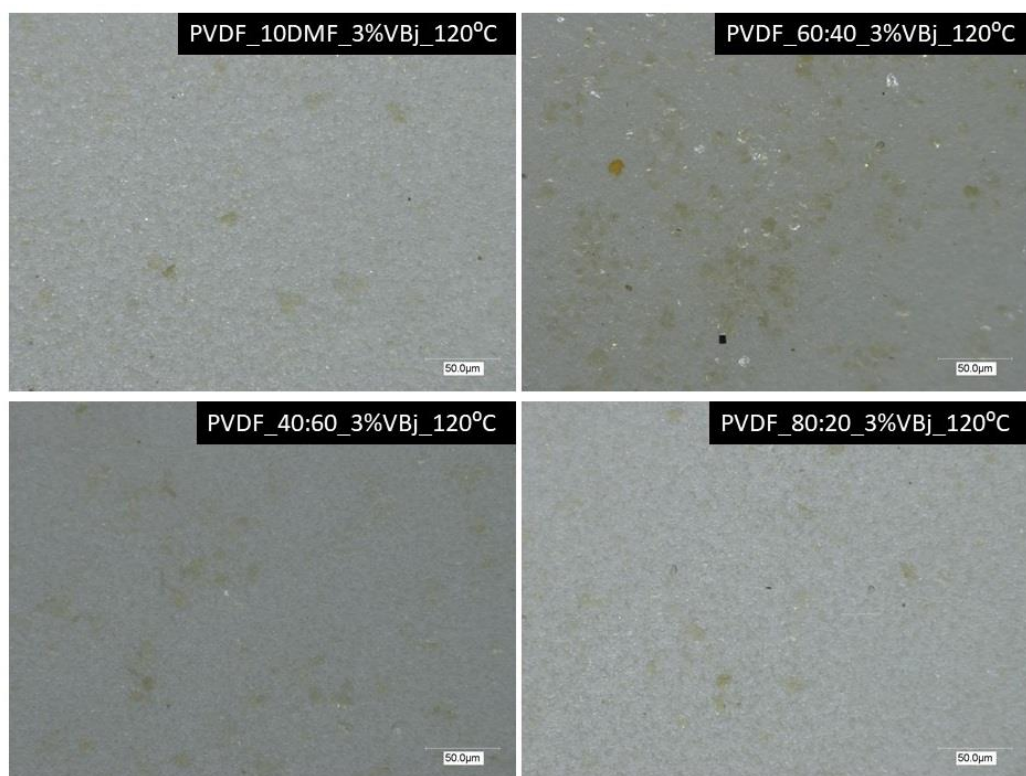
U všech vzorků se aglomeráty tvoří méně, díky dobré homogenizaci v ultrazvukové lázni. U nižších teplot rozdíly ve velikosti vermikulitových zrn nejsou tak rozdílné jako u teplot vyšších viz Tabulka 4. U vyššího zastoupení acetátu při sušení 160 °C jsou aglomeráty částic vermikulitu větší.



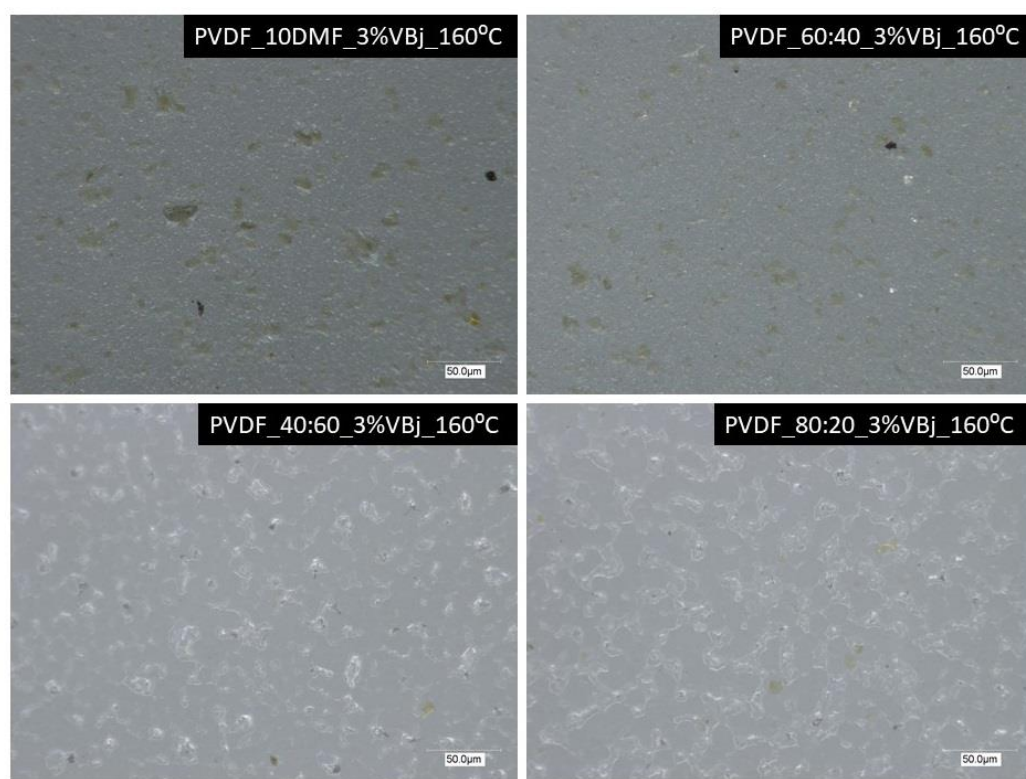
Obr. 12: Snímky z OM, PVDF filmy sušeny při 120 °C.



Obr. 13: Snímky z OM, PVDF filmy sušeny při 160 °C.



Obr. 14: Snímky z OM, PVDF/vermikulit filmy sušený při 120 °C.



Obr. 15: Snímky z OM, PVDF/vermikulit filmy sušený při 160 °C.

3.4 Rentgenová difrakční analýza

Difrakce je koherentní rozptyl, kdy vlna primárního záření dopadne na krystal, a tím rozkmitá elektrony se stejnou frekvencí jaká je frekvence vlny. Tak rozkmitané elektrony se stanou novým zdrojem záření a to sekundárním, jehož vlnová délka je shodná s vlnovou délkou primárního záření (koherentní rozptyl). Rozměry krystalové mřížky jsou srovnatelné s vlnovou délkou rentgenového záření. K určení krystalové struktury daného materiálu je nutné krystalický/polykrystalický materiál ozářit monochromatickým RTG svazkem a získat tak difrakční obraz. Tenhle jev lze popsat pomocí Braggovy rovnice (1). [29]

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

Rentgenové difrakční analýza byla použita pro analýzu a určení vyskytujících se fází ve vzorcích nanokompozitních filmů. Píky charakteristické pro α – fázi se vyskytují v pozicích $2\theta = 17,5^\circ$; $18,7^\circ$; $20,0^\circ$ a $26,4^\circ$. Charakteristické pík pro β – fázi se vyskytuje v poloze $2\theta = 20,3^\circ$. [6] Píky v oblasti $2\theta = 6^\circ - 7^\circ$ a kolem $2\theta = 25^\circ$ a 31° jsou píky, které se vyskytují v přítomnosti vermikulitu. Jednotlivé fáze vyskytující se v připravených polymerních nanokompozitních filmech jsou uvedeny v Tab. 5. Difrakční záznamy jsou uvedeny na Obr. 16, 17, 18 a 19.

K výpočtu velikosti krystalitů byla užita Scherrerova rovnice (2):

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

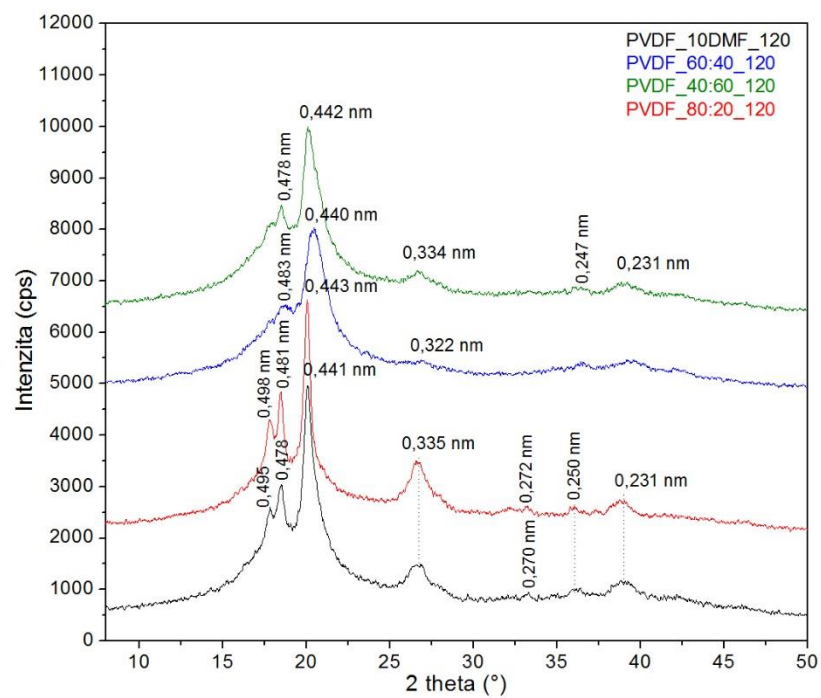
kde $K = 0,89$, $\lambda = 0,154$ nm, B odpovídá šířce reflexe v polovině intenzity a θ je úhel dopadu. Velikosti krystalitů jsou uvedeny v Tab. 5.

U filmů PVDF čistých i nanokompozitních filmů PVDF/vermikulit lze vydedukovat závislosti teploty na tvorbě příslušné fáze. U čistých PVDF filmů sušených/krystalizujících při 120°C se převážně vyskytuje β – fáze. U vzorků sušených/krystalizujících při teplotě 120°C bez přítomnosti vermikulitu při větším množství rozpouštědla DMF je hlavní pík ostřejší a jeho intenzita je větší, také podoba RTG difrakčního záznamu se nejvíce blíží podobě záznamu čistého PVDF. Vzorky s vyšším obsahem acetonu prokazují mírný posun hlavního píku doprava, což dokazuje výskyt β – fáze. U filmů sušených při 160°C bez přítomnosti vermikulitu a větším poměru acetonu jsou píky ostřejší a α – fáze se projevuje výrazněji.

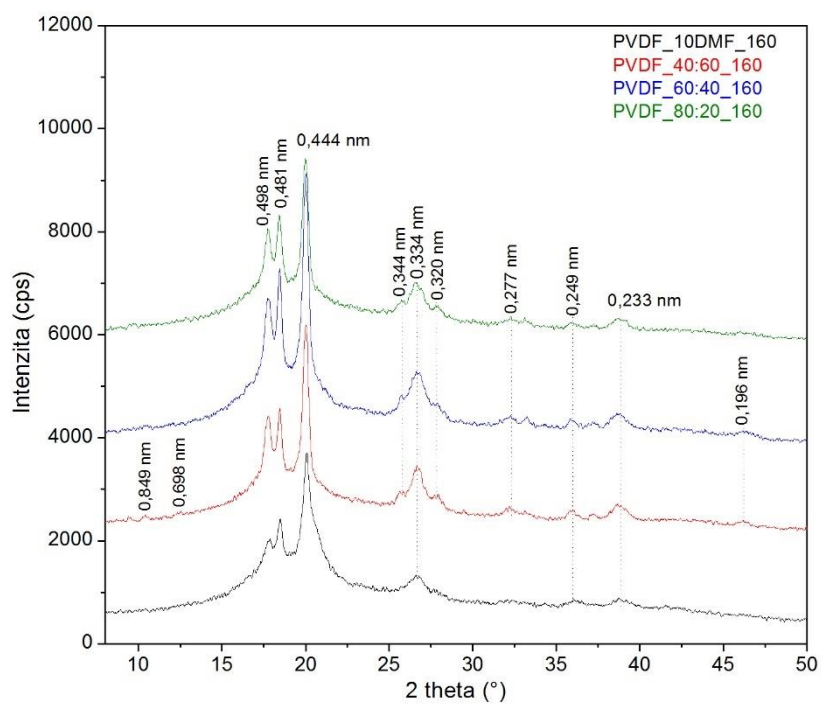
Tabulka 5: Vyskytující se polymorfní fáze a vypočítané velikosti krystalitů (L_c)
v nanokompozitních filmech PVDF/vermikulit.

Vzorek	Fáze	L_c (nm)	Vzorek	Fáze	L_c (nm)
PVDF_10DMF_120°C	α	13,082	PVDF_10DMF_3VBj_120°C	β	18,776
PVDF_60:40_120°C	β	4,921	PVDF_60:40_3VBj_120°C	β	34,262
PVDF_40:60_120°C	β	5,076	PVDF_40:60_3VBj_120°C	α	10,618
PVDF_80:20_120°C	α	15,178	PVDF_80:20_3VBj_120°C	β	16,078
PVDF_10DMF_160°C	α	17,676	PVDF_10DMF_3VBj_160°C	β	13,426
PVDF_60:40_160°C	α	16,362	PVDF_60:40_3VBj_160°C	α	3,725
PVDF_40:60_160°C	α	19,695	PVDF_40:60_3VBj_160°C	α	9,513
PVDF_80:20_160°C	α	16,407	PVDF_80:20_3VBj_160°C	α	14,693

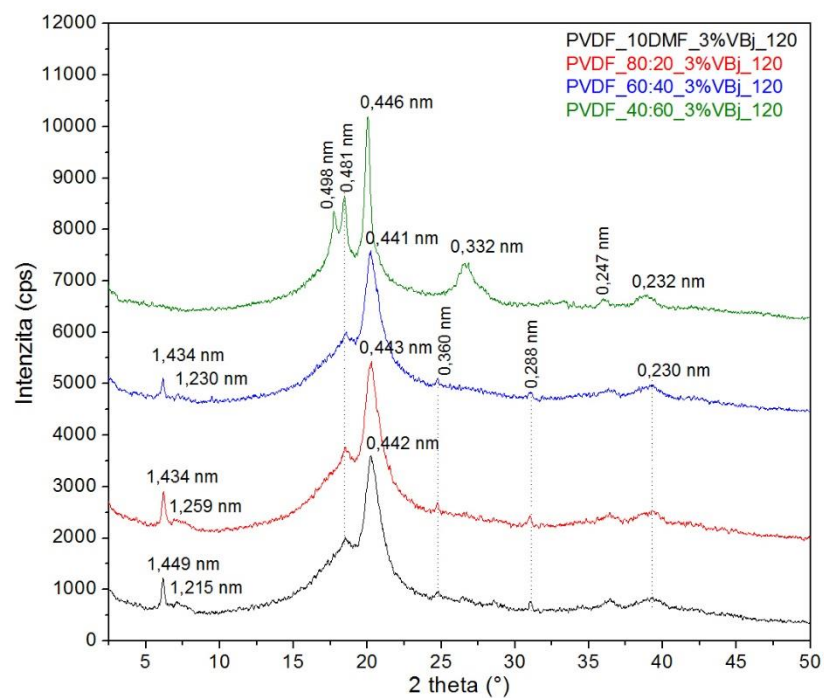
Přítomnost vermikulitu také ovlivňuje fázi filmů. Vzorky sušené/krystalizující při 120 °C s větším obsahem DMF vykazují změnu fází z α – fáze na β – fázi. Tato změna se vykazuje u vyšší teploty jen u vzorku se 100% obsahem rozpouštědla DMF. Největší přítomnost vermikulitu se ukazuje u vzorků sušených při 120 °C, jen u vzorku s největším poměrem acetonu se vermikulit v difrakčním záznamu neprojevuje. U vzorků sušených při 160 °C se vermikulit ukazuje pouze u jednoho filmu, a to u vzorku s čistým poměrem DMF (PVDF_10DMF_160°C, Obr. 17).



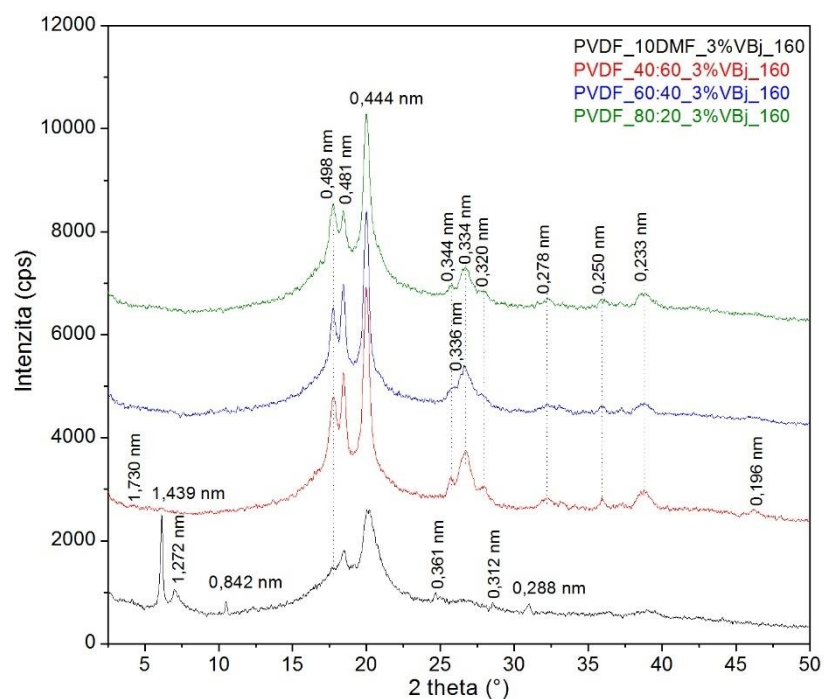
Obr. 16: Rtg. difrakční záznamy PVDF nanokompozitních filmů sušených při teplotě 120 °C.



Obr. 17: Rtg. difrakční záznamy PVDF nanokompozitních filmů sušených při teplotě 160 °C.



Obr. 18: Rtg difrakční záznamy PVDF/vermikulit nanokompozitních filmů sušených při teplotě 120 °C.



Obr. 19: Rtg difrakční záznamy PVDF/vermikulit nanokompozitních filmů sušených při teplotě 160 °C.

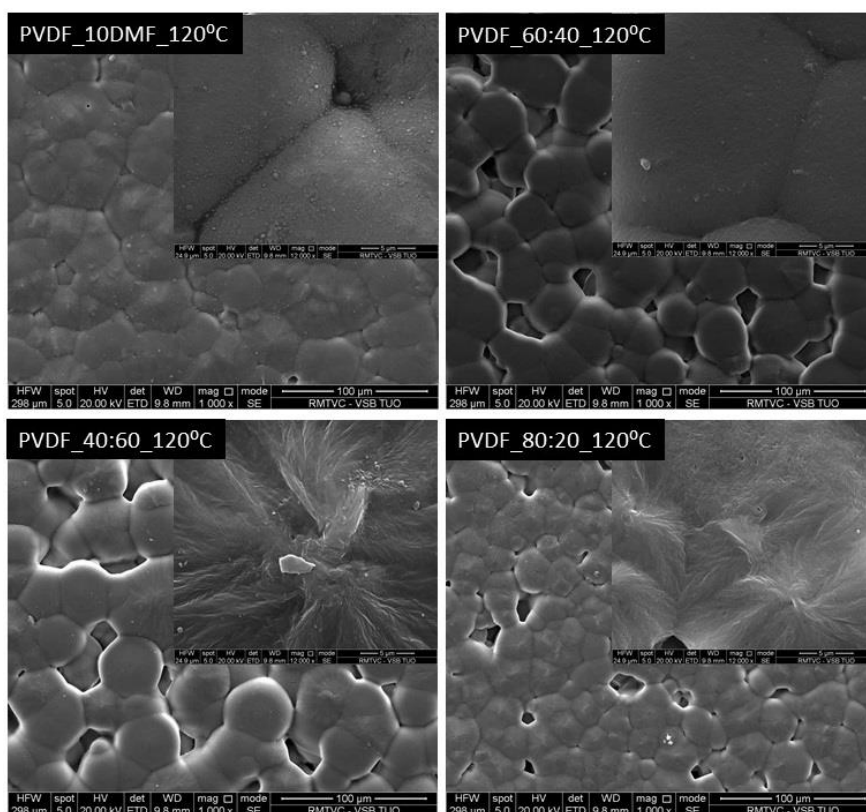
3.5 Skenovací elektronová mikroskopie

Analyzované vzorky na rozdíl od optické mikroskopie jsou snímány pomocí svazku urychlených elektronů pomocí elektrického pole. Svazek elektronů neprochází vzorkem, skenuje povrch vzorku. Důležité při skenování je úprava vzorků za účelem jeho zvodivění. Toho lze u nevodivých vzorků dosáhnout pomocí vakuového naprášení nejčastěji slitinou Au/Pd (tloušťka 2 nm). [29]

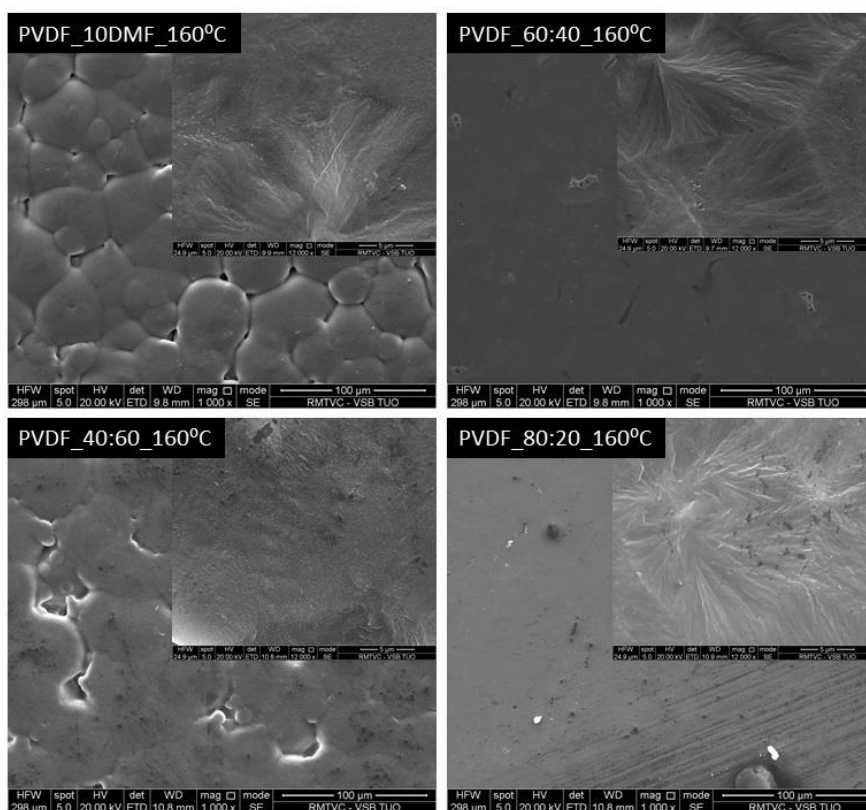
Jednotlivé PVDF filmy byly naprášeny tenkou vrstvou zlata a následně umístěny do komory skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), odvakouány a poté charakterizovány při různých zvětšeních. Strukturní charakterizace probíhala s využitím skenovacího elektronového mikroskopu FEI Quanta v režimu sekundárních elektronů při urychlovacím napětí 20 kV.

SEM snímky potvrdily přítomnost PVDF sferulitických zrn ve struktuře filmů, a to bez ohledu na přítomnost vermikulitových částic. Z Obr. 20 je patrné, že zrna jsou tvořena sferulity – tj. typickou strukturou pro semikrystalické polymerní materiály. U filmů sušených/krystalizujících při teplotě 120 °C s přibývajícím procentem acetonu jsou sferulity větší a jejich velikost je pravidelná, avšak se mezi nimi vyskytují póry a díry. Dálo by se předpokládat, že tyto vlastnosti jsou závislé na vyskytující se β – fázi. U filmů sušených/krystalizujících při vyšší teplotě 160 °C se sferulitická struktura vytrácí a vyskytují se jen u vzorku PVDF_10DMF_160°C, kde se nevyskytuje aceton. Vzorky vykazují hladký povrch s mírnými defekty ve struktuře, která může záviset na nedostatečném vykrytalizování PVDF nebo také na vysoké teplotě sušení vzorků, což se prokázalo i při použití OM. [30, 31]

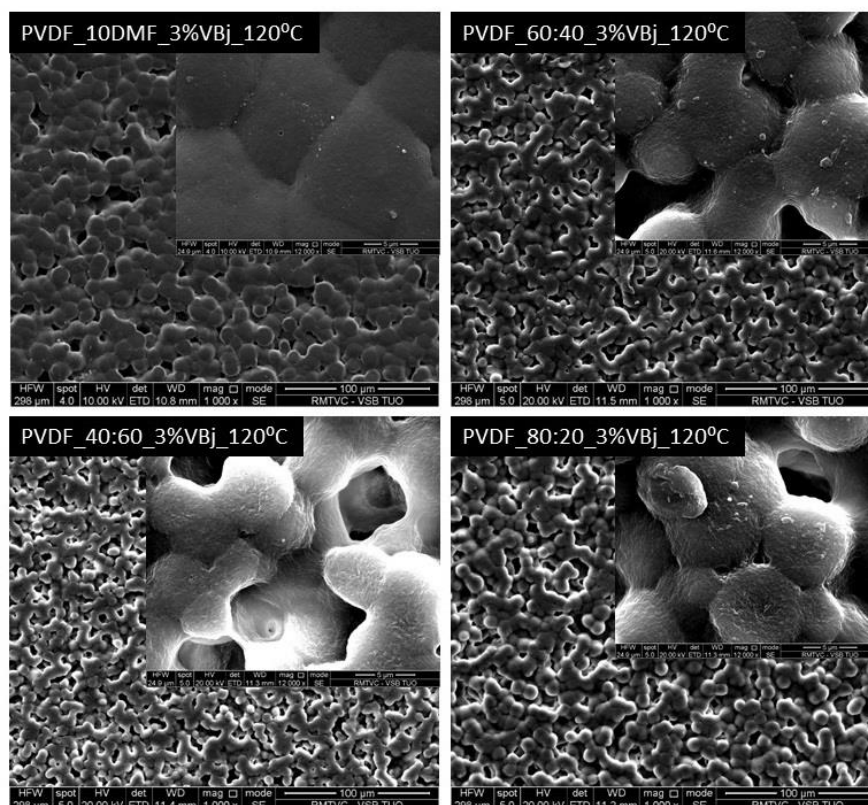
Existence vermikulitu ve struktuře zmenšuje velikost sferulitů, ale také zvyšuje výskyt pórů. U filmů sušených/krystalizujících při teplotě 120 °C se stejně jako u vzorků bez vermikulitu se zvýšeným poměrem acetonu nepatrně snižuje velikost sferulitů a narůstá pórovitost, což může být také zapříčiněno fází vyskytující se u vzorku s největším poměrem acetonu (PVDF_40:60_3%VBj_120°C), který vykazuje α – fází. Při vyšší teplotě sušení/krytalizace, stejně jako u vzorků bez vermikulitu, zanikají sferulity a vyskytuje se více defektů. Vermikulitové částice se objevují na povrchu vzorků než v jejich hloubce. Jediný vzorek, který vykazuje přítomnost sferulitů je PVDF_10DMF_3%VBj_160°C, který neobsahuje aceton a také se jako jediný vyskytuje v β – fázi. [30, 31]



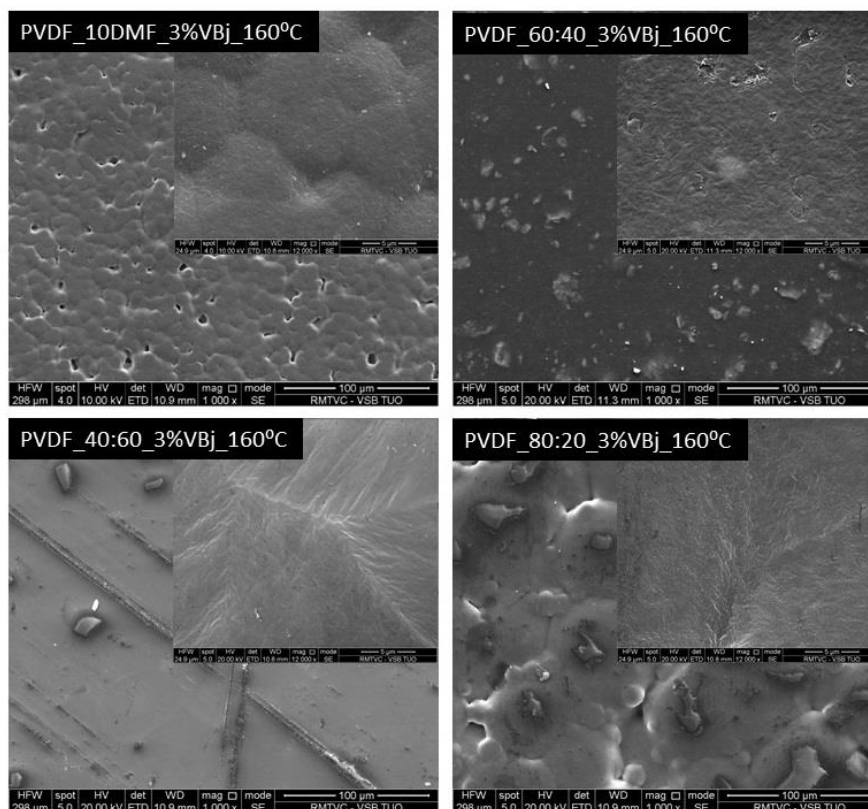
Obr. 20: SEM snímky PVDF filmů sušených při 120 °C.



Obr. 21: SEM snímky PVDF filmů sušených při 160 °C.



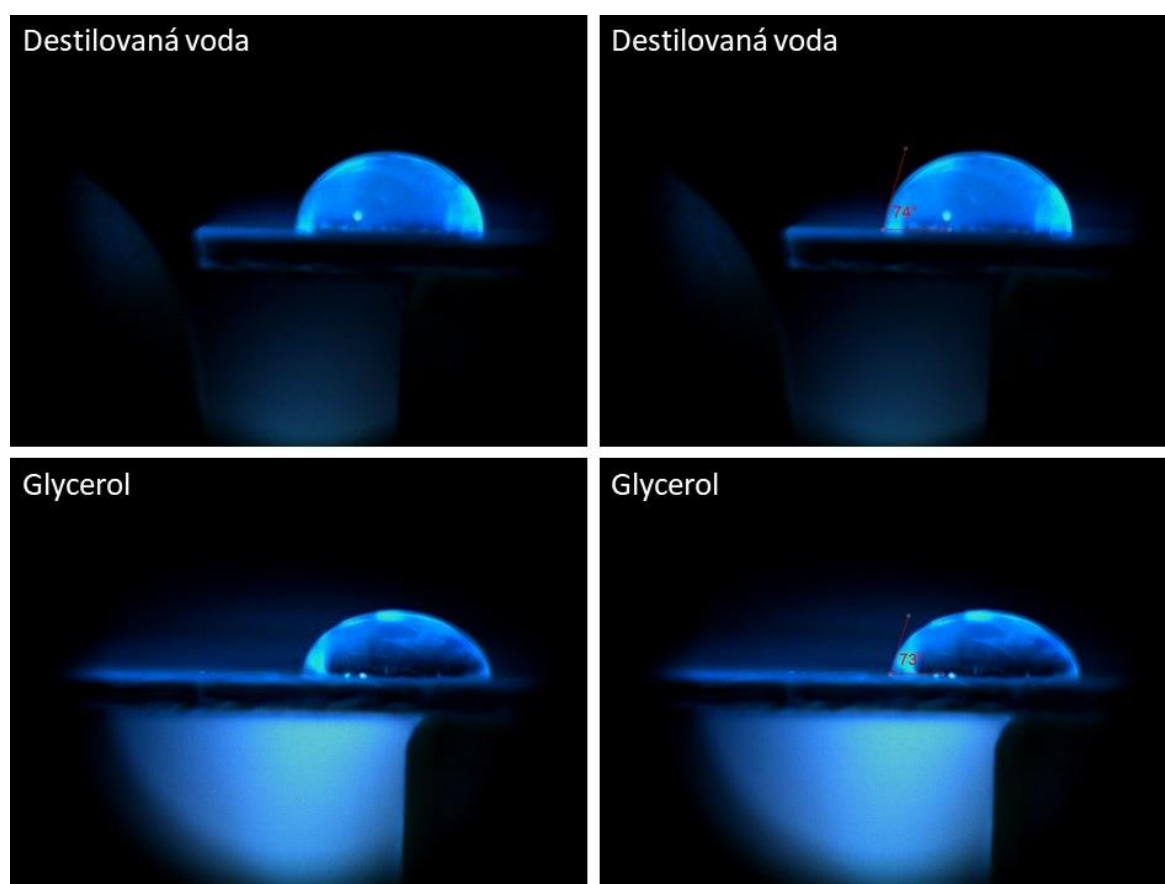
Obr. 22: SEM snímky PVDF/vermikulit filmů sušených při 120 °C.



Obr. 23: SEM snímky PVDF/vermikulit filmů sušených při 160 °C.

3.6 Měření úhlu smáčivosti

Smáčivost je definována jako vlastnost kapaliny přilnout k povrchu některých pevných látek. Stupeň smáčení je ovlivněn adhezními a kohézními silami neboli přitažlivými a odpuzivými silami mezi částicemi povrchu a částicemi kapaliny. Úhel smáčení je vyhodnocen na základě tvaru kapky, která je umístěna na čisté desce zkoumaného materiálu. Kdy pomocí kamery, která snímá kapku se následně vyhodnotí v počítači podle tvaru kapky a jejího úhlu (tzv. kontaktní), který svírá s povrchem, zda je kapalina smáčivá či nesmáčivá. Smáčivá kapalina svírá úhel $\theta < 90^\circ$, což znamená, že materiál je hydrofilní a nesmáčivá kapalina svírá úhel $\theta > 90^\circ$ a povrch je hydrofobní. [33]



Obr. 24: Ukázkové snímky měření úhlu smáčivosti na filmu PVDF_60:40_160°C.

Měření úhlu smáčivosti PVDF filmů bylo realizováno při teplotě 22 °C a za tlaku 995 hPa. Jako kapalina byla využita destilovaná voda (zařízení DEMIWA 10 rosa, firmy Watek s.r.o.) a glycerol 85 % (výrobce – Fagron a.s., Olomouc). Kapaliny se nanášely po jedné kapce o objemu 1 ml na povrch filmů, kdy se následně pomocí kamery a softwaru Pixel Fox vyhodnotily jednotlivé úhly smáčivosti. Jednotlivé reprezentativní snímky pro film

PVDF_60:40_160 °C jsou uvedeny na Obr. 24. Výsledky měření úhlu smáčivosti včetně směrodatných odchylek jsou uvedeny v Tabulce 6.

Tabulka 6: Úhly smáčivosti nanokompozitních filmů PVDF/vermikulit.

Vzorek	Voda (°)	Glycerol (°)
PVDF_10DMF_120°C	69	77
PVDF_60:40_120°C	70	74
PVDF_40:60_120°C	71	73
PVDF_80:20_120°C	70	75
PVDF_10DMF_160°C	76	74
PVDF_60:40_160°C	74	73
PVDF_40:60_160°C	52	72
PVDF_80:20_160°C	77	65
PVDF_10DMF_3VBj_120°C	71	66
PVDF_60:40_3VBj_120°C	68	67
PVDF_40:60_3VBj_120°C	74	74
PVDF_80:20_3VBj_120°C	65	72
PVDF_10DMF_3VBj_160°C	66	63
PVDF_60:40_3VBj_160°C	73	68
PVDF_40:60_3VBj_160°C	63	59
PVDF_80:20_3VBj_160°C	60	65

Z naměřených hodnot úhlu smáčivosti (Tabulka 6) vyplývá, že všechny PVDF filmy jsou hydrofilní, protože všechny úhly jsou menší než 90° a kapalina je na povrchu smáčivá. Ve většině případů jsou úhly u destilované vody a glycerolu shodné, což je zřejmě dáno i podobnými hodnotami povrchového napětí (destilovaná voda, glycerol 85 %). Na Obr. 24 lze vidět, že kapka destilované vody je vyšší než u kapky glycerolu, to znamená, že povrch filmu je více smáčivý vůči glycerolu než vůči destilované vodě, proto je kontaktní úhel u

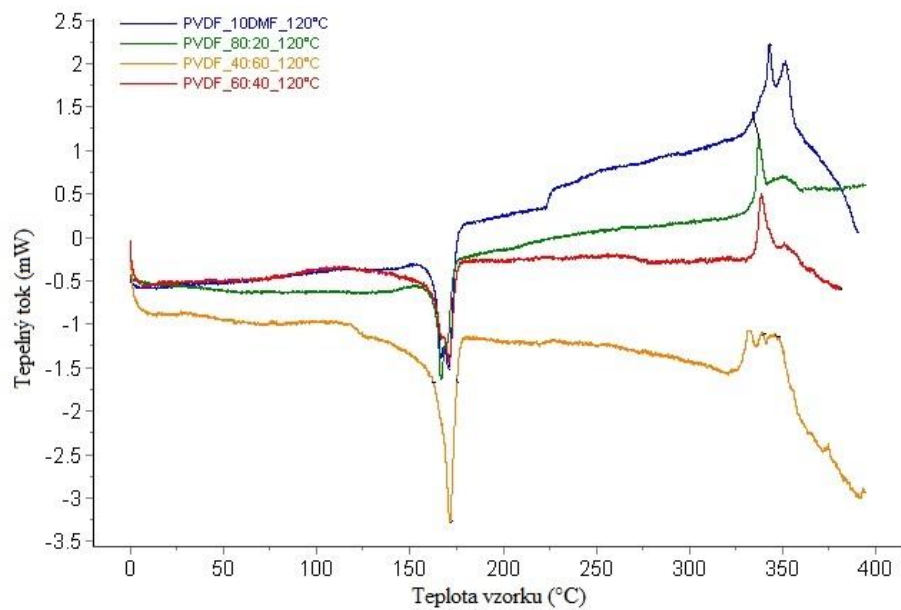
glycerolu nižší. U většiny vzorků byl glycerol vizuálně více smáčivý, avšak na výsledných hodnotách úhlu smáčivosti se to nijak neukázalo

Nanokompozitní filmy bez přítomnosti vermikulitu dosahují vyšších úhlů smáčivosti, což může být způsobeno hydrofilní povahou vermikulitu. Až na pár výjimek je mírný rozdíl mezi vzorky sušený/krytalizovanými při nižší teplotě, kde u nanokompozitních filmů bez vermikulitu jsou úhly nižší než u vzorků sušených/krytalizujících při teplotě vyšší. Přesně naopak je tomu takto u vzorků s obsahem vermikulitu.

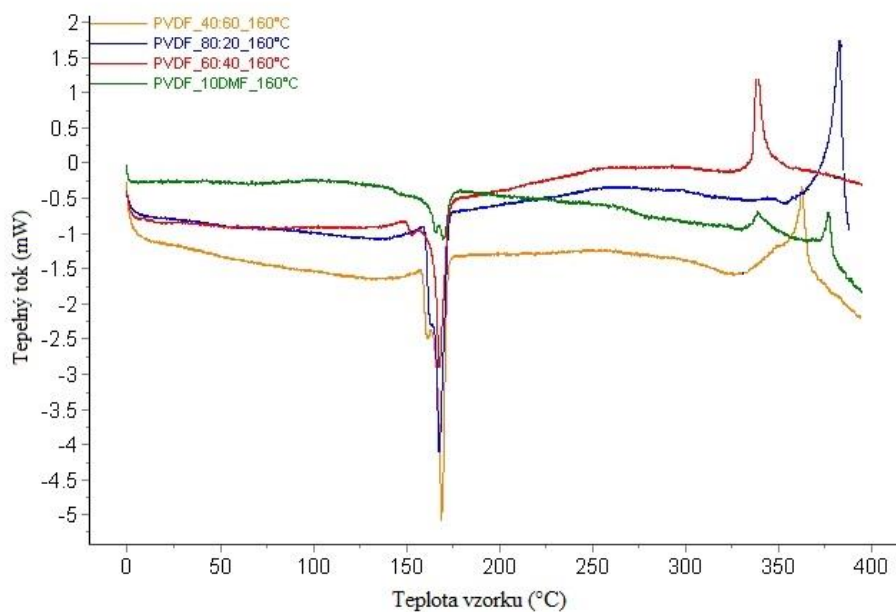
3.7 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je termická analýza, která umožňuje zkoumat tepelné vlastnosti materiálu. Tato metoda se používá při určení teplot tání, skelných přechodů, krystalizací či degradací materiálu. Konkrétní aplikace je při studiu fázových přechodů a testování kvality polymerních a biopolymerních materiálů, skel, stanovení stabilit apod. Nejčastěji se měření provádí při konstantní teplotě, kdy se dvě nádoby, jedna prázdná (nebo s referenční látkou) a druhá se vzorkem, zahřívají. Mění se rychlost tepelného toku ve vzorku v závislosti na čase nebo naopak. Při vyhodnocení se používá DCS křivka, kdy plocha píku je přímo úměrná teplotě, které se uvolní při reakci a výška píku je přímo úměrná rychlosti reakce. [32, 35]

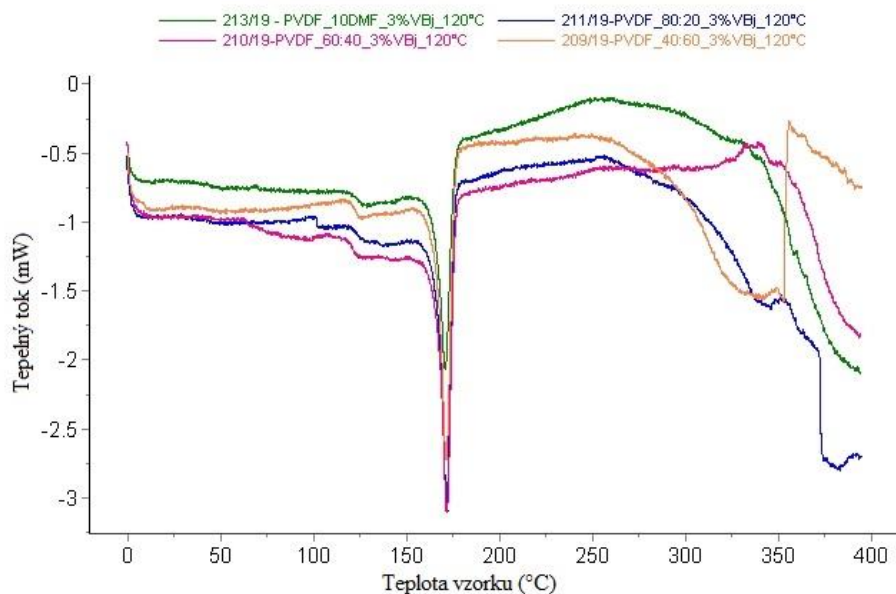
Metoda DSC byla použita pro zjištění hodnot krystalinity v závislosti na teplotě sušení, poměrů rozpouštědel/prekurzorů a přítomnosti vermikulitu. Typ přístroje byl diferenciální skenovací kalorimetr DSC131 evo, měřící od teplot -70-700 °C. Pro vyhodnocení byl použit software CALISTO. Pro měření byly použity nádoby s objemem 30μl vyrobeny z Al, kdy v jedné nádobě byl vzorek a v druhé nádobě byl vzduch. Poté pro korekci pozadí byly změřeny dvě prázdné nádoby při stejných podmínkách. Vzorky byly měřeny od teploty ambientu (což je cca 25 °C) do 250 °C. Při vyšších teplotách už k žádným změnám nedocházelo. Nárůst teploty byl 5 stupňů za minutu. Následně se grafy upravily v softwaru, pro výpočet krystalinity.



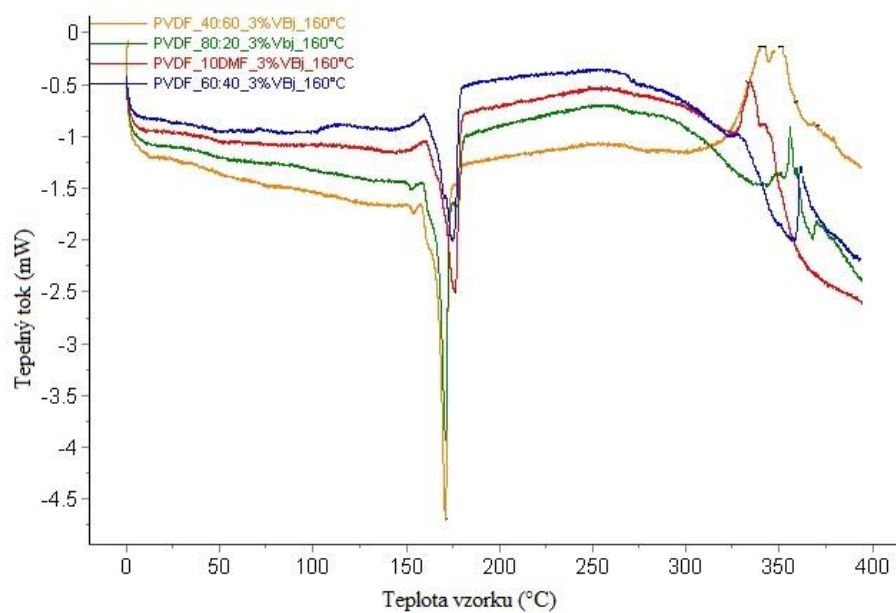
Obr. 25: DSC křivky čistých PVDF nanokompozitních filmů sušených při teplotě 120 °C.



Obr. 26: DSC křivky čistých PVDF nanokompozitních filmů sušených při teplotě 160 °C.



Obr. 27: DSC křivky nanokompozitních filmů PVDF/vermikulit sušených při teplotě 120 °C.



Obr. 28: DSC křivky nanokompozitních filmů PVDF/vermikulit sušených při teplotě 160 °C.

Tabulka 7: Hodnoty pro výpočet krystalinity nanokompozitních filmů PVDF/vermikulit.

Vzorek	ΔH_f (J/g)	Krystalinita (%)
PVDF_10DMF_120°C	37,741	36,046
PVDF_60:40_120°C	42,988	41,058
PVDF_40:60_120°C	55,262	52,781
PVDF_80:20_120°C	37,290	35,616
PVDF_10DMF_160°C	39,596	37,818
PVDF_60:40_160°C	47,457	45,327
PVDF_40:60_160°C	49,559	47,334
PVDF_80:20_160°C	40,715	38,887
PVDF_10DMF_3%VBj_120°C	27,616	26,376
PVDF_60:40_3%VBj_120°C	36,961	35,302
PVDF_40:60_3%VBj_120°C	37,063	35,399
PVDF_80:20_3%VBj_120°C	36,280	34,651
PVDF_10DMF_3%VBj_160°C	35,631	34,031
PVDF_60:40_3%VBj_160°C	36,199	34,574
PVDF_40:60_3%VBj_160°C	36,811	35,158
PVDF_80:20_3%VBj_160°C	42,318	40,418

Nejintenzivnější pík je v rozmezí teplot 160-180 °C, která odpovídá teplotě tání PVDF, což je pík charakteristický pro fázi α . U PVDF filmů, které byly sušeny/krystalizující při vyšší teplotě 160 °C a jsou bez vermikulitu, je teplota tání nižší než u PVDF filmů sušených při nižší teplotě (120 °C).

Hodnota entalpie čistého krystalického PVDF ($\Delta H_f(\text{kryst.})$) je tabelována jako 104,7 J/g. Podle grafů a hodnot DSC je zjištěna entalpie vzorků a následně podle vzorce (3) je vypočteno procento krystalinity daných filmů. [36]

$$\% \text{krystalinita} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f(\text{kryst.})} \cdot 100 \quad (3)$$

Z Tabulky 7 lze pozorovat, že krystalinita je velice závislá na množství a poměru rozpouštědla, ale také na teplotě sušení/krystalizace filmů a obsahu vermikulitu. Větší poměr acetonu podporuje krystalitu ve vzorcích, naopak vzorky bez acetonu mají nejnižší míru krystality. Přítomnost vermikulitu ve většině případů snižuje krystalitu ve filmech a také snižuje jeho teplotní stabilitu. Závislost na teplotě sušení/krystalizace není enormně znatelná, ale prokázalo se, že vyšší teplota sušení/krystalizace vede k vyšší krystalinitě. Krystalinita čistých PVDF filmů se pohybovala v intervalu 35,6 % - 52,7 %, zatímco u nanokompozitních materiálů PVDF/vermikulit se v intervalu hodnot 26,3 % - 40,4 %. Z těchto hodnot lze vydedukovat, že vermikulit výrazně ovlivňuje semikrystalický stav připraveného polymerního materiálu, což bylo pozorováno rovněž na jejich strukturních změnách.

4 ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo studium vlivu podmínek a různých poměrů rozpouštědel/prekurzorů na přípravu čistých PVDF a vermikulitem modifikovaných PVDF nanokompozitních filmů. Celkem bylo připraveno 18 polymerních nanokompozitních filmů. Z jednotlivých charakteristik byly vyvozeny následující závěry.

U PVDF filmů sušených/krystalizujících při teplotě 120 °C částice vermikulitu nevykazují velké rozdíly ve velikostech částic vermikulitu, avšak u vyšší teploty sušení je tato škála větší. Při přidavku acetátu jsou částice větší a tvoří se více aglomeráty. Filmy PVDF jsou rovnoměrně silné po celém jeho povrchu a nezáleží na objemu a poměru rozpouštědel.

Optická mikroskopie byla použita zejména na povrchovou charakterizaci, kdy se u připravených PVDF filmů prokázala hladká a jemnozrná struktura, která byla zejména dosažena homogenizací v ultrazvukové lázni. U nižších teplot sušení/krystalizace přidavkem acetátu je struktura jemnější. Při vyšších teplotách je struktura jemnozrná i bez přidavku acetonu, a naopak s přidavkem se jemnozrnnost ztrácí. Částice vermikulitu se podařilo rovnoměrně rozdispergovat po povrchu filmu a částice se primárně vyskytují na povrchu filmu, a ne v jeho objemu.

Pomocí rentgenové difrakční analýzy byly zjištěny fáze, v jakých PVDF krystalizují. Při vzorcích sušených/krystalizujících při nižší teplotě 120 °C se objevuje spíše β – fáze a naopak u vzorků sušených/krystalizujících při teplotě vyšší 160 °C se vyskytuje α – fáze. Rozpouštědlo má také vliv na vznik fází. Čím více acetonu, tím se více projevuje β – fáze, naopak je tomu u vzorků sušených/krystalizujících při vyšší teplotě. Přítomnost vermikulitu se nejvíce objevuje u vzorků s nižší teplotou rozpouštění.

Filmy PVDF vykazují sferulitickou strukturu, která je typická pro semiskrystalické polymerní nanomateriály. Více se projevují při nižší teplotě sušení/krystalizace, tedy u β – fáze, kdy je struktura pravidelnější. Naopak u vyšších teplot sušení/krystalizace sferulitická struktura spíše zaniká a vznikají defekty a póry. Větší poměr acetonu snižuje tvorbu sferulitů. Vermikulitová zrna se soustřeďují uprostřed sferulitických zrn, snižují velikost sferulitů a zvyšují výskyt pórů.

Vzorky vykazují hydrofilní chování a kapalina (destilované vody a glycerolu) na povrchu vzorku je smáčivá. Byl prokázán více smáčivý povrch vůči glycerolu. Vermikulit

v PVDF matrici přispívá k vyšší smáčivosti a hydrofilní povaze nanokompozitního materiálu.

PVDF je krystalický materiál, který s přidavkem rozpouštědel, vermikulitu a způsobem sušení/krystalizace snižuje svou krystalickou strukturu a je méně teplotně stabilní. Vyšší přítomnost/koncentrace acetonu a vyšší teplota sušení zvyšuje krystalinitu filmu. Naopak přidavek vermikulitu krystalinitu ve vzorcích snižuje.

Pro aplikaci ve zdravotnictví/medicině se jeví jako nejvhodnější vzorky, které byly sušeny/krystalizovány při teplotě 120 °C, díky jejich jemnější struktuře a menší míře defektů. Dále vzorky vykazují β – fázi, která je žádaná pro výrobu v medicínské aplikaci. Většinu těchto podmínek vykazuje vzorek sušený/krystalizující při teplotě 120 °C a bez přídavku acetonu (PVDF_10DMF_3%VBj_120°C).

Bakalářská práce byla vypracována v rámci řešení projektu SGS 2019/24 „Hybridní a biodegradabilní jílové nanokompozitní materiály“ a SP2020/08 “Hybridní jílová nanoplniva pro antimikrobiální polymerní filmy”.

5 LITERATURA

- [1] Plastic Materials|Free Online Database for Plastic Industry [online]. Copyright © SpecialChem 2019 [cit. 18.2.2019]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyvinylidene-fluoride-pvdf-plastic>
- [2] CARDOSO, Vanessa F., CORREIA, Daniela M., RIBEIRO, Clarisse, FERNANDES, Margarida M. and LANCEROS-MÉNDEZ, Senentxu. *Fluorinated Polymers as Smart Materials for Advances Biomedical Applications*. Journal: Polymers. 2018, Vol 10 (2), p. 161. DOI: 10.3390/polym10020161
- [3] GUSAROV, Boris. *PVDF piezoelectric polymers : characterization and application to thermal energy harvesting*. Electric power. Université Grenoble Alpes, 2015. English
- [4] ESTERLY, Daniel M., LOVE, Brian J. *Phase Transformation to β -Poly(vinylidene fluoride) by milling*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2004, Vol. 42, p. 91–97. DOI: 10.1002/polb.10613
- [5] LI, Li, ZHANG, Mingqiu, RONG, Minzhi and RUAN, Wenhong. *Studies on the transformation process of PVDF from α to β phase by stretching*. RSC Advances. 2014, Vol. 8, p. 3938–3943. DOI: 10.1039/C4RA06334A.
- [6] PATRO, Umasankar T., MHALGI, Milind V., KHAKHAR, D.V., MISRA, Ashok. *Studies on poly(vinylidene fluoride)-clay nanocomposites: Effect of different clay modifiers*. Journal of Polymer Polymer. 2008, Vol 49, No. 16, p. 3486–3499. ISSN 00323861. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.05.034
- [7] ERDTMAN, Edvin, SATYANARAYANA, Kavitha Chelakara, BOLTON, Kim. *Simulation of α - and β - PVDF melting mechanisms*. Journal of Polymers. 2012, Vol. 53, No. 14, p. 2919–2926. ISSN 0032-3861. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.04.045.
- [8] VIJAYAKUMAR, R. P., KHAKHAR, Devang V., MISRA, Ashok. *Studies on α to β Phase Transformations in Mechanically Deformed PVDF Films*. Journal of Applied Polymer Science. 2010, Vol. 117, p. 3491–3497. DOI: 10.1002/app.32218.
- [9] GUO, Ru, LUO, Hang, LIU, Weiwei, ZHANG Dou. *High energy density in PVDF nanocomposites using an optimized nanowire array*. Physical Chemistry Chemical

- Physics. 2018, Vol. 20, No. 26, p. 18031-18037. ISSN 1463-9076. DOI: 10.1039/C8CP02958J
- [10] WANG, Xiaomei, SUN, Fazhe, YIN, Guangchao, WANG, Yuting, LIU, Bo and DONG, Mingdong. *Tactile-Sensing Based on Flexible PVDF Nanofibers via Electrospinning: A Review*. Sensors. 2018, Vol. 18, No. 2, p. 330. DOI: 10.3390/s18020330
- [11] HOUIS, S., ENGELHARD, E. M., WURM, F., GRIESL, T. *Application of polyvinylidene fluoride as a biomaterial in medical textiles*. Medical and Healthcare Textiles. Woodhead Publishing Series in Textiles. 2010, p. 342-352. DOI: 10.1533/9780857090348.342.
- [12] YU, Yanhao, SUN, Haiyan, ORBAY, Hakan, CHEN, Feng, ENGLAND, Christopher G., CAI, Weibo, WANG, Xudong. *Biocompatibility and in vivo operation of implantable mesoporous PVDF-based nanogenerators*. Nano Energy. 2016, Vol. 27, p. 275–281. DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.07.015.
- [13] LIA, Jun, KANGB, Lei, YUA, Yanhao, LONGA, Yin, JEFFERYF, Justin J., CAIB, Weibo, WANG, Xudong. *Study of long-term biocompatibility and bio-safety of implantable nanogenerators*. Nano Energy. 2018, Vol. 51, p. 728–735. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.07.008.
- [14] WANGA, Gong, LIUB, Tao, SUNA, Xiang-Chao, LIA, Pu, XUA, Yi-Shi, HUAA, Jian-Guan, YUA, Yan-Hao, LIA, Shun-Xin, DAIA, Yun-Zhi, SONGA, Xin-Yu, LVA, Chao, XIA, Hong. *Flexible pressure sensor based on PVDF nanofiber*. Sensors and Actuators A. 2018, Vol. 280, p. 319–325. DOI: 10.1016/j.sna.2018.07.057.
- [15] ARUMUGAM, Ratnakar, SRINADHU, Endu Sekhar, SUBRAMANIAN, Balanehru, NALLANI, Satyanarayana. *β -PVDF based electrospun nanofibers – A promising material for developing cardiac patches*. Medical Hypotheses. 2019, Vol. 122, p. 31–34. DOI: 10.1016/j.mehy.2018.10.005.
- [16] PUFFR, R. a BOŽEK, J. *Nanokompozity polyamidů s vrstevnatými silikáty*, Chemické listy, 2010, Vol. 104, p. 138-146.
- [17] ČECH BARABASZOVÁ, Karla. *Nanotechnologie a nanomateriály*. Ostrava: Tiskárna Schenk. 2006. ISBN 80-248-1210-X.

- [18] PENG, Qing-Yi, CONG, Pei-Hong, LIU, Xu-Jun, LIU, Tian-Xi, HUANG, Shu, LI Tong-Sheng. *The preparation of PVDF/clay nanocomposites and the investigation of their tribological properties*. Journal of Wear. 2009, Vol. 266, No. 7-8, p. 713–720. ISSN 00431648. DOI: 10.1016/j.wear.2008.08.010.
- [19] PRIYA, L. and JOG, J. P. *Poly(vinylidene fluoride)/Clay Nanocomposites Prepared by Melt Intercalation: Crystallization and Dynamic Mechanical Behavior Studies*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2002, Vol. 40, No. 15, p. 1682-1689. DOI: 10.1002/polb.10223.
- [20] SINHA, R. S. and BOUSMINA, M. *Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world*. Progress in Material Science. 2005, Vol. 50, No. 8, p. 962-1079. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2005.05.002
- [21] VAIA, R.A., GIANNELIS, E.P. *Lattice of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates*. Macromolecules. 1997, Vol. 30, Vol. 25, p. 7990 - 7999. DOI: 10.1021/ma9514333.
- [22] LOPES, A. C., COSTA, C. M., TAYARES, C. J., NEVES, I. C. and LANCEROS-MENDEZ, S. *Nucleation of the Electroactive γ Phase and Enhancement of the Optical Transparency in Low Filler Content Poly(vinylidene)/Clay Nanocomposites*. The Journal of Physical Chemistry. C. 2011, Vol. 115, No. 37, p. 18076–18082. DOI: 10.1021/jp204513w.
- [23] PRINCEA, J.A., SINGHA, G., RANA, D., MATSUURA, T., ANBHARASI, V. and SHANMUGASUNDARAM, T.S. *Preparation and characterization of highly hydrophobic poly(vinylidene fluoride) - Clay nanocomposite nanofiber membranes (PVDF-clay NNMs) for desalination using direct contact membrane distillation*. Journal of Membrane Science. 2012, Vol. 397-398, p. 80-86. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.01.012.
- [24] PRABAKARAN, K., MOHANTY, Smita, NAYAK, Sanjay K. *Solid state dye sensitized solar cells: Eosin-Y sensitized TiO₂-ZnO/PEO-PVDF-HFP-MMT electrolytes/MWCNT-Nafion® counter electrode*. Journal of Ceramics International. 2015, Vol. 41, No. 9, Part B, p. 11824-11835. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.05.151.

- [25] TANG, Xue-Gang, HOU, Meng, ZOU, Jin, TRUSS, Rowan. *Poly(vinylidene fluoride)/Halloysite Nanotubes Nanocomposites: The Structures, Properties, and Tensile Fracture Behaviors*. Journal of Applied Polymer Science. 2012, DOI: 10.1002/APP.38249.
- [26] VALÁŠKOVÁ, M. *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. 2. dopl. a opr. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2014. ISBN 978-80-7204-886-1.
- [27] ČECH BARABASZOVÁ, Karla a VALÁŠKOVÁ, Marta. *Characterization of vermiculite particles after different milling techniques*. Journal of Powder Technology. 2013, Vol. 239, p. 277–283. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.01.053.
- [28] PLÁŠEK J., *Nové metody optické mikroskopie*. Pokroky matematiky, fyziky a astronomie. 1996, Vol. 41, No. 1, p. 1-24.
- [29] ČECH BARABASZOVÁ, Karla, MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, Kateřina, HOLEŠOVÁ, Sylva, RITZ, Michal, SIMHA MARTYNKOVÁ, Grażyna. *Vybrané instrumentální metody analýzy materiálů a nanomateriálů*. Brno : CERM, 2012. ISBN: 978-80-7204-810-6.
- [30] TANG, Chih-Wen, LI, Bin, SUN, Lili, LIVELY, Brooks, ZHONG, Wei-Hong. *The effects of nanofillers, stretching and recrystallization on microstructure, phase transformation and dielectric properties in PVDF nanocomposites*. European Polymer Journal. 2010, Vol. 48, No. 6, p. 1062–1072. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2012.04.002.
- [31] LIU, Jieping, JUNGnickel, Bernd-J. *Crystallization and morphology of poly(vinylidene fluoride)/poly(3-hydroxybutyrate) blends. I. Spherulitic morphology and growth by polarized microscopy*. Polymer Physics. 2013, Vol. 41, No. 9, p. 859-1008. DOI: 10.1002/polb.10454.
- [32] KLOUŽKOVÁ A., ZEMENOVÁ P., KLOUŽEK J., PABST W. *Zřízení laboratoře pro praktickou výuku termické analýzy se zaměřením pro anorganické nekovové materiály*. VŠCHT Praha 2012. [online]. [cit. 24. 2. 2019]. Dostupné z: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf>
- [33] HOLUB, J. *Smáčivost povrchu vůči kapalinám a druhá viskozita kapalin*. Bakalářská práce – Vysoké učené technické v Brně. 2010

- [34] THAKUR, Vijay Kumar, TAN, Eu, LIN, Meng-Fang, LEE, Pooi See. (2011). *Polystyrene grafted polyvinylidenefluoride copolymers with high capacitive performance*. Polymer Chemistry. 2011, Vol. 2(9), DOI: 10.1039/c1py00225b.
- [35] GROENEWOUD, W. M. *Chapter 1 – Differential scanning calorimetry*. Characterisation of Polymers by Thermal Analysis. 2001, p. 10-60.
DOI: 10.1016/B978-044450604-7/50002-9
- [36] THOMAS, Eapen, PARVARHY, C., BALACHANDRAN, Nisha, BHUVANESWARI, S., VIJAYALAKSHMI, K. P., GEORGE, Benny K. *PVDF-ionic liquid modified clay nanocomposites: Phase changes and shish-kebab structure*. Polymer. 2017, Vol. 115, p. 70-76. ISSN 00323861. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.03.026